N° D'ORDRE :
581.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

Par M. PIONCHON,

Agrégé préparateur à l'École Normale supérieure.

1re THÈSE. — Recherches calorimétriques sur les chaleurs spécifiques et les changements d'état aux températures élevées.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le décembre 1886, devant la Commission d'examen.

MM. DEBRAY, *Président.*
LIPPMANN, BOUTY, *Examinateurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,
SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
Quai des Augustins, 55.

1886



ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
DOYEN	HÉBERT, Professeur	Géologie.
PROFESSEURS HONORAIRES	PASTEUR.	
	DUCHARTRE.	
PROFESSEURS	DE LACAZE-DUTHIERS	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	HERMITE	Algèbre supérieure.
	TROOST	Chimie.
	FRIEDEL	Chimie organique.
	O. BONNET	Astronomie.
	DARBOUX	Géométrie supérieure.
	DEBRAY	Chimie.
	TISSERAND	Astronomie.
	LIPPMANN	Physique.
	HAUTEFEUILLE	Minéralogie.
	BOUTY	Physique.
	APPELL	Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ	Mécanique physique et expérimentale.
	PICARD	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ	Calcul des probabilités, Physique mathématique.
	Yves DELAGE	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	N	Botanique.
	N	Physiologie.
PROFESSEURS ADJOINTS	WOLF	Physique céleste.
	DASTRE	Physiologie.
SECRÉTAIRE	PHILIPPON.	

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS, SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
12496 Quai des Augustins, 55.

A

MONSIEUR VIOLLE,

MAITRE DE CONFÉRENCES A L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

Au Maître bienveillant
à qui je dois d'avoir pu entreprendre
ce travail,

Hommage de profonde gratitude.

J. PIONCHON.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES CALORIMÉTRIQUES

SUR LES

CHALEURS SPÉCIFIQUES

ET LES

CHANGEMENTS D'ÉTAT AUX TEMPÉRATURES ÉLEVÉES.

INTRODUCTION.

Si l'on envisage dans toute sa généralité l'étude calorimétrique d'un corps, on ne doit la considérer comme complète que lorsqu'elle se traduit par des formules permettant d'évaluer la quantité de chaleur reçue ou perdue par ce corps pour être porté d'une température déterminée, celle de la glace fondante par exemple, à un degré quelconque de l'échelle des températures. L'objet d'une pareille étude doit être, en d'autres termes, la connaissance des quantités de chaleur mises en jeu dans les différentes modifications, telles que les variations de température, les transformations allotropiques, les changements d'état que la chaleur peut faire subir à un corps.

Cette question n'a pas toujours été énoncée d'une manière aussi précise et aussi dégagée d'hypothèses restrictives. Dans l'esprit des premiers physiciens qui se sont occupés de calorimétrie, la relation entre les quantités de chaleur et les variations de température se réduisait à une

simple proportionnalité. La chaleur spécifique était regardée par eux comme une constante ([1]). D'après cette manière de voir, la ligne représentative des quantités de chaleur nécessaires pour porter un corps aux différentes températures (sous une pression donnée) devait se composer de trois lignes droites : l'une correspondant à l'état solide, allant jusqu'à l'abscisse représentant le point de fusion; la deuxième relative à l'état liquide, comprise entre cette abscisse et celle du point d'ébullition; la troisième enfin partant de ce point et relative à l'état gazeux. D'une part, les coefficients angulaires de ces droites, c'est-à-dire les chaleurs spécifiques du corps sous les trois états; d'autre part, les chaleurs latentes de fusion et de vaporisation, représentées par les différences des ordonnées correspondant aux abscisses communes, tels étaient les éléments auxquels semblaient devoir se réduire les recherches calorimétriques.

Il faut arriver à Lavoisier pour en trouver indiqué, d'une manière précise et complète, le véritable programme. Dans cette question, comme dans toutes celles qui l'ont occupé, cet éminent physicien a apporté la netteté et la largeur de vues qui le caractérisent; et, s'il ne l'a pas résolue d'une manière complète, ce n'est pas faute d'en avoir compris la nature et mesuré l'étendue. Tout ce qui a été fait en ce siècle en calorimétrie doit être considéré comme un développement des idées si parfaitement exprimées dans les Mémoires sur la chaleur dus à la collaboration de Lavoisier et de Laplace. Le présent travail n'échappe pas à cette filiation. Voici les quelques lignes

([1]) Wilcke, *Observations sur la quantité de chaleur spécifique des corps solides et sur la manière de la mesurer* (*Mémoires de l'Académie royale de Stockholm*, année 1781, 4e trimestre). — *Journal de Physique*, t. XXVI, p. 256 et 381; (1785).

Magellan, *Sur la nouvelle théorie du feu élémentaire et de la chaleur des corps*. Londres, 1780. — *Journal de Physique*, t. XVII, p. 369 et 411.

de ces célèbres Mémoires où la question qui en fait l'objet se trouve indiquée à grands traits :

« Si l'on suppose deux corps égaux en masse et réduits à la même température, la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré leur température peut n'être pas la même pour ces deux corps; et, si l'on prend pour unité celle qui peut élever d'un degré la température d'une livre d'eau commune, on conçoit facilement que toutes les autres quantités de chaleur, relatives aux différents corps, peuvent être exprimées en parties de cette unité. Nous entendrons dans la suite par *capacité de chaleur*, ou *chaleur spécifique*, ces rapports des quantités de chaleur nécessaires pour élever d'un même nombre de degrés leur température à égalité de masse. Ces rapports peuvent varier suivant les différents degrés de température ; si, par exemple, les quantités de chaleur nécessaires pour élever 1 livre de fer et 1 livre de mercure de zéro à 1 degré sont dans le rapport de 3 à 1, celles qu'il faut employer pour élever ces mêmes substances de 200° à 201° peuvent être dans un rapport plus grand ou moindre; mais on peut supposer ces rapports à peu près constants, depuis 0° jusqu'à 80° : du moins l'expérience ne nous y a point fait apercevoir de différence sensible; c'est pour cet intervalle que nous déterminerons les chaleurs spécifiques des diverses substances.

» Pour former une théorie complète de la chaleur, il faudrait avoir un thermomètre divisé proportionnellement aux quantités de chaleur renfermées dans le fluide qui le compose, et qui pût mesurer tous les degrés possibles de température.

» Il faudrait ensuite connaître la loi qui existe entre la chaleur des différentes substances et les degrés correspondants de ce thermomètre, de sorte que, en prenant le nombre de ces degrés pour les abscisses d'une courbe et les chaleurs correspondantes d'un corps pour les ordonnées,

on pût tracer la courbe qui passe par leurs extrémités. Si le corps est le fluide même qui forme le thermomètre, cette courbe sera une ligne droite, puisque le thermomètre est supposé indiquer par ses divisions la chaleur de ce fluide; mais il est possible que les degrés de chaleur ne croissent pas proportionnellement dans les différents corps, et qu'ainsi la courbe précédente ne soit pas la même pour chacun d'eux [1]. »

Lavoisier et Laplace s'étant, de parti pris, comme ils ont soin de le déclarer, renfermés dans l'intervalle des points fixes du thermomètre, n'ont pas pu constater expérimentalement la variation des chaleurs spécifiques avec la température; mais on voit qu'ils la donnent comme extrêmement probable et l'on ne trouve plus après eux la constance de ces coefficients érigée en principe.

Crawfort avait essayé à ce sujet des expériences qui n'inspiraient pas une grande confiance [2]. Il fallait, pour obtenir des résultats mettant hors de doute la grandeur et le sens de cette variation, opérer sur des différences de température de plusieurs centaines de degrés. C'est ce que Dulong et Petit, dans le cours de leurs recherches sur la mesure des températures, furent amenés à faire par les considérations suivantes :

« S'il existait un corps dont les dilatations fussent soumises à une loi assez régulière et assez simple pour que les additions successives de quantités égales de chaleur y produisissent constamment un même accroissement de volume, ce corps réunirait toutes les qualités que les physiciens ont crues nécessaires et suffisantes pour constituer un thermomètre parfait.

---

(1) LAVOISIER, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, année 1780, p. 355. — *Œuvres de Lavoisier*, t. II, p. 283.

(2) SEGUIN, *Sur le calorique et ses différents effets*, etc. (*Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. III, p. 155, 163, 165, 168, 234 et suiv.; 1789.

» Un tel instrument pourrait cependant ne pas offrir tous les avantages qu'il paraît d'abord promettre. En effet, s'il arrivait, par exemple, que le calorique spécifique de toutes les autres substances, rapporté à ce thermomètre, fût variable et inégalement variable dans chacune d'elles, il est bien évident que l'on ne pourrait rien conclure, *a priori*, des indications de cet instrument relativement aux quantités de chaleur acquises ou perdues par une variation déterminée de température.

» On voit donc que le premier pas à faire dans cette recherche doit être de constater si les capacités d'un grand nombre de corps, prises avec une même échelle, varient de la même manière. »

Les expériences de Dulong et Petit portèrent sur quelques métaux et sur le verre, dans un intervalle de température de 300° et même de 350°. Ces corps, en masses de 1^{kg} à 3^{kg}, étaient chauffés par immersion soit dans un bain d'eau, soit dans un bain d'huile, soit dans un bain de mercure, puis plongés dans un calorimètre renfermant une masse d'eau telle, que l'élévation de température ne dépassât pas 4° ou 5°. Ces expériences se présentent avec un caractère d'assez grande précision. Elles sont du reste peu nombreuses; et, suivant leur coutume, Dulong et Petit les résument dans un Tableau très sommaire, que voici :

	Capacités moyennes			
	entre 0° et 100°.	entre 0° et 200°.	entre 0° et 300.	entre 0° et 350°.
Fer........	0,1098	0,1150	0,1218	0,1255
Mercure....	0,0330	»	0,0350	»
Zinc.......	0,0927	»	0,1015	»
Antimoine ..	0,0507	»	0,0549	»
Argent	0,0557	»	0,0611	»
Cuivre	0,0949	»	0,1013	»
Platine	0,0335	»	0,0355	»
Verre	0,1770	»	0,1900	»

« Il en est donc, concluent ces physiciens, des capacités des corps solides comme de leurs dilatations ; elles croissent avec les températures mesurées sur le thermomètre à air ; elles croîtraient même encore, contre l'opinion de Crawfort, en employant le thermomètre à mercure [1]. »

La découverte que firent Dulong et Petit de la relation existant entre les chaleurs spécifiques et les poids atomiques donna un autre cours aux idées. Au lieu d'entreprendre, sans parti pris, comme ces physiciens venaient d'en faire un essai, l'étude calorimétrique des corps dans toute l'échelle des températures, on n'eut plus d'autre but que de déterminer, pour tous les corps possibles, la chaleur spécifique moyenne dans l'intervalle des points fixes du thermomètre, afin de mettre à l'épreuve le degré d'exactitude et de généralité de la nouvelle loi. Comme pour éloigner toute idée qui aurait pu conduire à donner à cette loi un caractère approximatif, Dulong et Petit, dans le célèbre Mémoire [2] où elle est énoncée pour la première fois, présentent la chaleur spécifique comme une constante et paraissent avoir oublié qu'eux-mêmes avaient démontré que cette quantité, au contraire, avait une valeur variable avec le point auquel le corps était pris dans l'échelle thermométrique.

La nécessité de tenir compte de cette dernière circonstance ne pouvait échapper à Regnault dans l'enquête si consciencieuse à laquelle il s'est livré pour établir le plus ou moins de validité de la loi de Dulong et Petit. A plusieurs reprises dans ses Mémoires, la variation de la chaleur spécifique avec la température se trouve signalée

---

(1) Dulong et Petit, *Recherches sur la mesure des températures et sur les lois de la communication de la chaleur* [*Journal de l'École Polytechnique*, XVIIIe Cahier, t. XI (1820), p. 189].

(2) Dulong et Petit, *Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur* (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. X, p. 395 ; 1819).

et son influence est très nettement aperçue (¹). C'est surtout chez les liquides que cette influence de la température avait pu être constatée par Regnault. Dans de petits intervalles de température, comme ceux pour lesquels il avait disposé ses appareils, la variation de la chaleur spécifique de ces corps est en effet susceptible d'atteindre une fraction très notable de la valeur moyenne (²).

La première étude calorimétrique complète d'un corps est due à Pouillet, qui s'appliqua, à l'aide de son pyromètre à air, à déterminer la chaleur spécifique moyenne du platine depuis zéro jusqu'aux degrés les plus élevés, pratiquement abordables, de l'échelle des températures (³). Une boule de platine du poids de 178^{gr}, placée dans un creuset de platine, était chauffée dans un moufle de fer. La température était donnée par le pyromètre, dont le réservoir était voisin de la sphère. Cette dernière, plongée rapidement dans un calorimètre, y déterminait un échauffement qu'on mesurait avec soin. Les expériences furent poussées jusqu'à 1200°. Voici, au lieu du Tableau des résultats, une formule qui en a été déduite pour représenter la quantité de chaleur capable de porter 1^{gr} de platine de 0° à $t°$:

$$q_0^t = 0,03237\,t + 0,000041\,t^2.$$

Ce genre de recherches n'a tout d'abord pas beaucoup tenté les expérimentateurs, car il faut arriver jusqu'à une époque assez récente pour trouver sur d'autres corps une étude analogue à celles dont Dulong et Petit et Pouillet

(¹) REGNAULT, *Recherches sur les chaleurs spécifiques* [*Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. I (1841), p. 129; t. IX (1843), p. 322 : t. XLVI (1856), p. 257].

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, t. IX, p. 324.

(³) POUILLET, *Recherches sur les hautes températures et sur plusieurs phénomènes qui en dépendent* [*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. III (1836), p. 782].

avaient donné l'exemple. Les expériences de Bède ([1]) et de Byström ([2]) ne sont guère que la reprise de celles de Dulong et Petit et ne constituent pas sur elles un bien réel progrès; elles n'ont pas dépassé 350°. C'est, en effet, au delà que les véritables difficultés commencent.

Entrant dans la voie ouverte par Pouillet, Weber ([3]) a réussi à étendre ses expériences jusqu'à des températures voisines de 1100°, dans de belles recherches sur la chaleur spécifique du carbone, du bore et du silicium. Ce travail est trop connu pour qu'il soit utile d'en présenter ici une nouvelle analyse. Il suffirait d'en rappeler les remarquables résultats s'il était nécessaire de donner une preuve de l'intérêt et de l'importance que peut avoir l'étude des corps aux hautes températures. Ce travail de Weber marque un premier pas important dans une voie où l'étude de la chaleur est moins avancée que dans aucune autre, et dans laquelle le moment semble venu de faire quelques investigations fructueuses.

Un ensemble très complet d'expériences a déjà été fait par M. Violle ([4]) sur les métaux précieux. Elles ont consisté, pour chaque métal, dans la mesure de la chaleur spécifique aux différentes températures, depuis 0° jusqu'à 1200°, et dans la détermination de la température ainsi que de la chaleur latente de fusion. L'étude du platine a dû être reprise, car les nombres donnés par Pouillet ne pouvaient inspirer qu'une confiance assez médiocre depuis qu'on a reconnu l'imperfection du thermomètre à air employé par ce physicien. M. Violle a fait usage d'un

---

([1]) Bède, *Recherches sur les chaleurs spécifiques de quelques métaux à différentes températures* [*Mémoires couronnés de l'Académie de Bruxelles*, t. XXVII (1855)].

([2]) Byström, *Fortschritte der Phys.* (1860), p. 369.

([3]) Weber, *Die specifischen Wärmen der Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium* (*Ann. der Phys. und Chem.*, t. CLIV, p. 367, 553).

([4]) Violle, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 1877; p. 543; 1878, p. 981; 1879, p. 702.

thermomètre à air à réservoir de porcelaine et n'a négligé aucune des précautions dont les progrès de l'expérimentation sur ce point ont montré la nécessité.

Je me suis proposé d'étendre ces recherches à d'autres corps ; et, comme celles des observateurs précédents comportaient un dispositif applicable seulement aux substances qui en avaient été l'objet, je me suis efforcé de trouver des dispositions d'appareils d'une application tout à fait générale.

Dans ce premier Mémoire, je me suis attaché à l'examen de quelques métaux qui, en raison de la diversité de leurs propriétés, m'ont permis de faire l'essai de ma manière d'opérer dans les circonstances les plus variées. Les uns, comme le *platine iridié* et le *platine palladié*, étaient à la fois très difficilement fusibles et inaltérables ; ce sont ceux dont l'étude offrait le moins de difficulté. D'autres, comme le *fer*, le *nickel* et le *cobalt*, étaient aussi très réfractaires, mais oxydables. D'autres, comme l'*argent*, devaient être fondus dans le cours des expériences et étudiés en partie à l'état liquide. L'*étain* offrait le cas intéressant d'un métal pouvant être étudié à l'état liquide dans un grand intervalle de températures. Enfin j'ai été conduit à faire incidemment l'étude du *charbon de cornue*.

La difficulté d'un pareil travail ne consistait pas dans le choix de la méthode calorimétrique à employer : la méthode des mélanges avec les perfectionnements successifs qu'elle a reçus des nombreux physiciens qui l'ont appliquée, et en particulier de M. Berthelot ([1]), ne laisse rien à désirer comme généralité et comme précision. Mais il fallait la plier à une foule de conditions gênantes, et ce n'est qu'au prix de nombreux essais que je suis parvenu à trouver les dispositions les plus convenables pour

---

([1]) BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique fondée sur la Thermochimie*, t. I, liv. II, p. 137 et suiv.

échauffer les corps, pour les préserver de toute altération, pour déterminer leur température, pour les introduire dans les calorimètres, etc. Ces dispositions seront décrites dans la première Partie de ce Mémoire. Une deuxième Partie sera consacrée aux mesures.

PREMIÈRE PARTIE.

Le plan de ces expériences est des plus simples à concevoir. Il s'agissait de chauffer côte à côte le corps à étudier et un morceau de platine; et chaque expérience devait consister en deux opérations calorimétriques, faites au même instant, l'une sur le corps, l'autre sur le platine, cette dernière étant destinée à faire connaître la température. Mais il fallait, pour réussir ainsi, que le corps et le platine eussent bien la même température au sortir de l'enceinte chaude, qu'ils conservassent des températures égales jusqu'au moment de leur entrée dans les calorimètres et qu'il n'y eût aucune perte pendant leur immersion dans l'eau. Voyons avec quelque détail comment ces diverses conditions ont pu être remplies.

CHAPITRE I.

DISPOSITIONS RELATIVES A L'ÉCHAUFFEMENT DES CORPS.

§ I. — *Protection des corps par des enveloppes de platine.*

Il importait, avant tout, de soustraire les corps à l'action oxydante des gaz du fourneau et de l'eau des calorimètres, afin de les rendre aussi inaltérables pendant toute une série d'opérations que le platine lui-même. J'y suis parvenu en les renfermant dans des enveloppes de platine. J'avais d'abord essayé de les revêtir d'un dépôt de

platine par voie électrolytique, mais ce dépôt ne résiste pas au feu : la mince couche de platine qui le constitue est très vite attaquée par le cuivre qu'on est obligé de lui donner comme support. Une boîte en platine fermée par un couvercle rodé avec soin ne constitue pas non plus une enveloppe convenable. Elle peut être imperméable à l'eau à froid, mais elle ne l'est pas après avoir été chauffée, car l'abaissement de sa température détermine un vide partiel à l'intérieur, et l'eau s'y précipite, poussée par l'excès de pression extérieure. Le seul moyen d'avoir une enveloppe hermétiquement close est de souder au platine le couvercle et la boîte. A cet effet, le corps de la boîte est cylindrique ; le couvercle, d'un diamètre extérieur égal au diamètre intérieur de la boîte, a la forme d'un godet, cylindrique aussi, qu'on enfonce, l'ouverture tournée dans le même sens que celle de la boîte, jusqu'à ce que son bord coïncide avec celui de la boîte. En promenant alors sur les deux bords confondus le dard du chalumeau, on les soude l'un à l'autre. Grâce à cette disposition, les points où se fait la soudure sont assez éloignés du corps enfermé dans l'enveloppe pour que ce dernier ne soit ni échauffé d'une manière excessive ni oxydé par la flamme du chalumeau. On s'assure d'ailleurs, en pesant le système du corps et de l'enveloppe, avant et après la soudure, qu'il ne s'est produit, dans cette opération, aucune augmentation de poids. Il y a quelquefois une légère variation de poids, mais c'est une diminution provenant d'une projection de quelques parcelles de platine fondu. Observons qu'après la soudure il ne se trouve, à l'intérieur de l'enveloppe, qu'une quantité d'air insignifiante ; car le corps en remplit presque entièrement la capacité, et l'espace qui reste est occupé, au moment où s'achève la soudure, par de l'air porté à une très haute température et, par conséquent, très raréfié. Après une série d'expériences, l'enveloppe contracte avec le corps une adhérence très

grande, de telle sorte qu'on ne peut en sortir le corps sans la déchirer. Il faut donc, pour chaque corps, avoir une enveloppe nouvelle. Il est absolument indispensable que la feuille de platine employée à façonner les enveloppes soit faite avec du platine préalablement fondu. Le platine du commerce est souvent obtenu en comprimant de la mousse de platine fortement chauffée. Il m'a été impossible de souder mes premières enveloppes, parce qu'elles étaient faites avec ce platine aggloméré dont la texture est très mauvaise ([1]).

§ II. — *Récipients propres à contenir les métaux fondus.*

On ne peut mettre directement en contact avec le platine que les métaux qui, tels que le fer, le nickel, le cobalt, sont sans action sur lui et ne doivent pas être fondus dans le cours des expériences. Pour les autres, tels que l'argent, le cuivre, l'étain, il est nécessaire d'employer une enveloppe intermédiaire. J'ai d'abord essayé de me servir pour cela de boîtes en fer façonnées au tour dans une barre de ce métal; mais, avec l'étain et le cuivre, une grave difficulté s'est présentée. Les boîtes étaient perméables, au rouge, à ces métaux, qui, venant se répandre sur leur surface extérieure, attaquaient et perçaient l'enveloppe de platine. Ce passage des métaux à l'extérieur des boîtes ne tenait pas à la faible épaisseur ($0^{mm},4$) de ces dernières : il se produisait tout aussi bien quand on employait des boîtes de 3 ou 4^{mm} d'épaisseur. Du cuivre a même traversé les parois, épaisses de 6^{mm}, d'un tube de fer qui avait été fermé en soudant le fer à lui-même aux extrémités; d'où il résultait que c'était par une infiltra-

([1]) La hauteur et le diamètre de mes enveloppes ont varié, suivant les échantillons des corps, de 20 à 25^{mm}; mais l'épaisseur que j'ai trouvée la plus convenable et que je leur ai toujours donnée a été de $0^{mm},18$.

tion à travers la masse du fer que se faisait le passage des métaux et non pas une simple expansion au-dessus des bords dans les interstices qui pouvaient exister entre la boîte et son couvercle. J'aurais, par suite, dû renoncer à entreprendre l'étude du cuivre et de l'étain s'il ne s'était pas trouvé qu'il suffisait, pour faire disparaître cette difficulté, de faire les boîtes en tôle emboutie; mais alors j'ai pu constater que ces métaux, à partir d'une certaine température, contractent avec le fer des combinaisons qui altèrent complètement les résultats. J'ai dû finalement, pour les températures très élevées, employer des boîtes en charbon de cornue, avec lesquelles tous ces inconvénients disparaissent. L'argent seul a pu être étudié dans le fer à toutes les températures.

§ III. — *Échauffement des corps.*

On serait bien vite rebuté par des longueurs, des incertitudes, des accidents de toutes sortes, si l'on en était réduit, pour entreprendre ces recherches, aux anciens modes de production des hautes températures. Il existe heureusement des appareils de chauffage propres, commodes, obéissant promptement et sûrement à la direction de l'opérateur : ce sont les fours à gaz. Ces appareils ne donnent pas d'eux-mêmes un champ calorifique uniforme; ils offrent toutefois d'autant plus de garantie de régularité que leur masse est plus considérable. Aussi ai-je fait usage d'un four Perrot, d'un des plus grands modèles [1], en disposant dans la partie centrale une enceinte formée d'un épais creuset en terre réfractaire. Théoriquement, c'est-à-dire si les cloisons extérieures restaient bien cylindriques et conservaient partout la même distance; si,

[1] Modèle n° 2. En voici les dimensions principales : hauteur, 38^{cm}; diamètre intérieur, 25^{cm}; épaisseur des parois, 7^{cm}; diamètre de la cloison intérieure, 20^{cm}.

d'autre part, chacun des becs du brûleur consommait la même quantité de gaz et le même volume d'air, le tirage se ferait partout également et la température serait la même en tous les points de l'enceinte. Pratiquement, il n'en est pas ainsi. Par suite de l'irrégularité de la dilatation et du retrait de la terre réfractaire, les cloisons se déforment et se fendent. L'espace réservé au retour de la flamme devient inégal, la combustion et le tirage cessent d'être uniformes, et il n'est pas impossible qu'il se produise des différences de température de 30° ou 40° entre les deux extrémités d'un diamètre de l'enceinte.

C'est en disposant à volonté de la température en un point quelconque de l'enceinte qu'il fallait chercher à faire disparaître ces irrégularités. A cet effet, j'ai adapté à chacun des becs du brûleur un robinet, à l'aide duquel le débit du gaz peut être convenablement réglé. En activant la combustion dans certains becs, en la modérant dans d'autres, on parvient à obtenir dans l'intérieur de l'enceinte une température uniforme. Il faut pour cela procéder à d'assez longs tâtonnements. Lorsque l'enceinte est portée au rouge, pourvu que son éclat ne soit pas trop vif, ces tâtonnements sont notablement abrégés, car on arrive à saisir par des différences de nuances d'assez faibles différences de températures.

Pour déterminer d'une manière précise, après ce réglage à l'estime, l'état du champ calorifique, il suffit de mettre à la place réservée au corps, c'est-à-dire à côté de la masse de platine destinée à faire connaître la température, une autre masse de platine, et d'effectuer une double opération calorimétrique, comme s'il s'agissait de faire l'étude d'un corps étranger. Si les deux expériences donnent des résultats identiques, il est certain que les deux masses de platine avaient à leur entrée dans les calorimètres des températures égales. Mais, relativement à leur état antérieur, deux hypothèses se présentent : ou

bien les deux masses avaient à leur sortie du fourneau des températures différentes et se sont trouvées amenées ensuite à des températures égales par des pertes inégales éprouvées pendant le transport; ou bien elles avaient des températures égales et cette égalité s'est maintenue, grâce à une parfaite égalité dans les pertes. Le doute ne peut être levé que par une deuxième expérience, faite en intervertissant simplement la position des deux masses dans le fourneau, sans rien changer aux autres conditions des expériences. Si l'on se trouve dans le premier cas, l'inégalité des pertes, au lieu de corriger l'inégalité des températures, a cette fois pour effet de l'exagérer, et l'on en est averti par une différence dans les résultats. Dans le second cas, il n'y a rien de changé; c'est celui qu'on doit s'efforcer de réaliser. Pour montrer jusqu'à quel point on peut y parvenir, voici, d'après quelques-unes de ces expériences d'essai, un Tableau faisant connaître les quantités de chaleur abandonnées par 1^{gr} de platine, de part et d'autre, pour s'abaisser de la température que possédaient les deux masses à leur entrée dans le calorimètre jusqu'à une même température finale, telle que 0°.

TABLEAU I.

	q_0^T A GAUCHE culot de platine.	q_0^T A DROITE sphère de platine.	DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.		q_0^T A GAUCHE sphère de platine.	q_0^T A DROITE culot de platine.	DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
I.......	19,32	19,33	+0,01	$\frac{1}{1932}$	I'.......	17,02	16,99	+0,03	$\frac{1}{566}$
II......	21,22	21,20	—0,02	$\frac{1}{1060}$	II'......	18,03	18,08	—0,05	$\frac{1}{361}$
III.....	28,72	28,73	+0,01	$\frac{1}{2872}$	III'.....	28,77	28,75	+0,02	$\frac{1}{1438}$
IV......	35,98	36,06	+0,08	$\frac{1}{450}$	IV'.....	34,03	33,95	+0,08	$\frac{1}{423}$
V.......	37,26	37,29	+0,03	$\frac{1}{1242}$	V'......	39,29	39,37	—0,08	$\frac{1}{491}$

L'accord est aussi satisfaisant que possible. On en doit conclure que la température était bien la même aux deux points de l'enceinte occupés par les corps.

Il est nécessaire de répéter de temps en temps cette épreuve; elle est indispensable, surtout lorsqu'on modifie le régime du fourneau pour passer à des températures notablement différentes de celles pour lesquelles a été fait un premier réglage. Une série d'expériences ne donne des résultats pouvant être acceptés avec une entière sécurité que lorsqu'on a constaté ainsi avant et après un bon réglage du fourneau. Tous les résultats qui seront rapportés plus loin offrent cette garantie.

En même temps qu'elles mettent en évidence l'uniformité du champ calorifique, les expériences croisées citées tout à l'heure témoignent de l'égalité des abaissements de température éprouvés par les corps pendant leur trajet jusqu'aux calorimètres. Lorsqu'on est assuré qu'une différence de température ne peut être occasionnée par le transport, une seule expérience suffit pour faire connaître l'état du champ calorifique. Voyons maintenant quelles sont les dispositions qui permettent de réaliser ainsi le transport dans les conditions les meilleures.

§ IV. — *Transport des corps du fourneau aux calorimètres.*

Après un temps de chauffe qui varie de une heure et demie à deux heures, les corps sont extraits du fourneau. L'enceinte auxiliaire que l'on transporte auprès des calorimètres est formée de trois parties. Un premier creuset, en chaux, est entouré étroitement par un creuset en terre réfractaire destiné à le consolider, et ce double creuset est placé à l'intérieur d'un creuset plus grand, en terre réfractaire, percé, à quelque distance de son bord, de deux trous diamétralement opposés, permettant de le saisir

à l'aide de crochets en fer. Aux températures très élevées le platine s'attache aux parois ramollies des creusets ordinaires et s'unit à du silicium. C'est pour éviter ces deux très graves inconvénients que le creuset destiné à recevoir les corps a été fait en chaux, matière éminemment réfractaire, inaltérable et sans action sur le platine. Dans ce bloc de chaux sont creusées deux cavités cylindriques, symétriques par rapport à l'axe du bloc et communiquant entre elles. C'est au fond de ces sortes de puits que sont placés les corps. Ils reposent sur des trépieds en platine, de sorte que, quelle soit leur forme, ils ne sont en communication avec le fond du creuset que par trois points. La perte par conductibilité est ainsi rendue insignifiante.

Pour soustraire les calorimètres à l'action perturbatrice du fourneau, on a dû en éloigner celui-ci à une distance d'environ 2^m (en outre plusieurs écrans sont interposés entre eux). En raison de cet éloignement du fourneau, il s'écoule environ trois secondes depuis le moment où le creuset sort de l'enceinte jusqu'à celui où les corps sont extraits de leurs cavités, pour être introduits dans les calorimètres. Pendant ce temps la perte par rayonnement doit être très faible, car les corps sont environnés de parois épaisses dont la température ne peut pas s'abaisser au-dessous de la leur d'une manière bien sensible. Les cavités demeurent fermées par des disques de chaux que l'on n'écarte qu'au dernier moment, alors que les fils de platine servant à enlever les corps sont déjà saisis par les pinces. C'est le trajet dans l'air, du creuset aux calorimètres, qui paraît le plus à redouter. Mais il ne dure qu'une fraction de seconde; en outre, de part et d'autre, la surface rayonnante est une surface de platine; enfin les poids en eau des deux corps ne sont pas très différents. La perte doit donc être encore ici très faible et sensiblement la même pour les deux corps. Il n'est pas toujours possible

de disposer du poids du corps à étudier, de façon à rendre son poids en eau voisin de celui du platine; mais le succès, ainsi qu'on l'a vu plus haut, des expériences faites sur une sphère et un culot de platine, dont les poids en eau étaient très notablement différents, montre qu'on jouit, pour la réalisation de cette condition, d'une assez grande latitude.

A la température du blanc soudant, les trépieds de platine adhèrent aux corps qu'ils supportent et seraient emportés avec eux si des arrêts, formés par des fils de platine engagés dans la masse du creuset, n'étaient disposés au-dessus d'eux pour les retenir. Le choc qu'ils éprouvent au contact des arrêts suffit pour les détacher. Quelquefois cependant ils échappent à cet obstacle et sont introduits avec les corps dans les calorimètres. Il suffit d'en connaître le poids pour apprécier, dans ce cas, leur influence sur le résultat. Il n'en résulte pas d'erreur, ainsi qu'on peut le voir par les expériences IV′ et V′ du Tableau I, qui ont présenté cette particularité (¹).

(¹)

Poids du culot de platine.	Expériences.
gr 124,203	I, I′, II, II′, III, III′, IV.
124,209	V, V′.
126,082 (trépied)	IV′.

Poids de la sphère.	Expériences.
gr 190,146	I, I′, II, II′, III, III′.
190,558	IV, V,
192,040 (trépied)	IV′.
192,172 (trépied)	IV′.

§ V. — *Dispositions spéciales pour les températures inférieures à 400°.*

Pour échauffer les corps à des températures comprises entre 100° et 400°, le four Perrot ne donnant pas un champ calorifique suffisamment uniforme, je me suis servi d'une étuve Wiesnegg. J'ai fait aussi quelques mesures à des températures inférieures à 100° en employant l'étuve de Regnault. Dans ce dernier cas seulement j'ai pris pour la température du corps à son entrée dans le calorimètre la température de l'étuve, donnée par un thermomètre à mercure. Pour en avoir le droit, j'ai fait en sorte que le corps se rendît de l'étuve au calorimètre dans une enceinte à une température très peu différente de celle de l'étuve. Un manchon cylindrique de $0^m,30$ de hauteur (hauteur de l'étuve), d'un diamètre à peine supérieur à celui du corps, et revêtu d'une épaisse enveloppe de feutre, accompagnait le corps dans son trajet. Un tampon d'ouate fermait ce manchon à sa partie supérieure, de sorte qu'il ne pouvait s'y établir de courant d'air. Le corps était suspendu par un fil au milieu de la hauteur du manchon; on le laissait tomber dans le calorimètre quand on avait approché la partie inférieure du manchon tout près de la surface de l'eau. Regnault amenait le calorimètre au-dessous de l'étuve. Il serait impossible d'opérer ainsi avec les calorimètres à enceintes Berthelot et les thermomètres à longue tige que l'on emploie maintenant. Je fais exactement l'inverse. C'est l'étuve que je transporte et amène au-dessus du calorimètre. Cette manœuvre est rapide et simple. Elle n'exige pas, comme celle qu'avait adoptée Regnault, l'intervention d'un aide. Les résultats de séries d'expériences ainsi faites prouvent, par leur concordance, que ce mode de préservation du corps contre le refroidissement est d'une grande efficacité.

CHAPITRE II.

MESURE DES TEMPÉRATURES PAR LA MÉTHODE CALORIMÉTRIQUE.

La méthode thermométrique qui consiste à déduire une température de la quantité de chaleur abandonnée par un corps passant de cette température à une température plus basse connue est presque aussi ancienne que la calorimétrie; car la première idée en paraît due à Irwine. Berthollet (1) l'employa pour déterminer les températures auxquelles étaient portés, par les coups de balancier, les flaons métalliques à l'aide desquels il fit des recherches sur l'échauffement produit par la compression. Les températures ainsi mesurées étaient peu élevées. Suivant Biot (2), c'est également par la méthode calorimétrique que Coulomb déterminait les températures auxquelles était produite la trempe de ses barreaux aimantés. Dans le cours de recherches sur les quantités de chaleur produites par la combustion du charbon de bois, de la houille, du bois, de la tourbe, Clément et Desormes (3) ont fait des mesures comparatives de températures par le calorimètre, par la dilatation d'un métal, par le pyromètre de Wedgwood, afin d'établir un parallèle entre ces divers procédés. Voici des températures données dans ce Tableau comparatif comme déduites de la chaleur communiquée à l'eau :

Fer doux presque fondant....	2150°
Cuivre fondant	1257°

(1) BERTHOLLET, *Note sur divers objets* (*Mém. de Phys. et de Chim. de la Soc. d'Arcueil*, t. II, p. 441).

(2) BIOT, *Traité de Physique expérimentale et mathématique* (Paris, Deterville, 1816, t. IV, p. 697).

(3) GUYTON DE MORVEAU, *Essai de pyrométrie* (*Mém. de l'Institut*, t. IX, 1808, p. 1; t. XII, 1811, p. 89). — GAY-LUSSAC et THENARD, *Recherches physico-chimiques*, t. II, p. 344.

Ces températures sont exprimées en degrés du thermomètre centigrade à mercure. On voit qu'elles sont notablement différentes des températures aujourd'hui admises. Il n'en saurait être autrement; car elles sont calculées dans l'hypothèse de la constance de la chaleur spécifique des corps. Nous savons que cette hypothèse est tout à fait inexacte, et qu'elle doit entraîner à des écarts d'autant plus grands que les températures à mesurer sont plus élevées. Delaroche (1) a le premier signalé cette cause d'erreur. Ce n'est pas sans scrupules qu'il emploie ce mode de calcul pour déterminer la température des lingots métalliques qu'il plaçait comme sources de chaleur au foyer d'un miroir, dans ses recherches sur la chaleur rayonnante : « Cette manière, dit-il, de déterminer les différentes températures auxquelles on amène un lingot métallique est assez exacte, pourvu qu'on prenne les précautions convenables. Elle présente cependant une cause d'erreur dont il est difficile d'apprécier la valeur. Il est possible que la chaleur spécifique du lingot augmente avec la température, et que par conséquent il abandonne à l'eau dans laquelle on le plonge, non seulement la quantité de chaleur qui lui aurait servi à élever sa température d'un nombre donné de degrés, mais encore celle qui a dû se combiner avec lui sous forme latente, dans cette augmentation de chaleur spécifique, et qui doit être d'autant plus considérable que la température à laquelle il a été amené est elle-même plus élevée. » C'est avec sa simplicité, mais aussi son imperfection primitive, que cette méthode est employée encore aujourd'hui d'une manière courante dans l'industrie. Pouillet a le mérite d'avoir, le premier, cherché à lui donner un caractère de rigoureuse exacti-

(1) F. Delaroche, *Observations sur le calorique rayonnant* (*Journ. de Phys.*, t. LXXV, 1812, p. 201).

tude en poursuivant jusqu'aux très hautes températures l'étude de la chaleur spécifique du platine.

Dans l'application de cette méthode le platine s'impose en quelque sorte comme corps thermométrique. Il présente en effet, réunies, toutes les qualités désirables. Son très haut point de fusion permet de l'employer jusqu'aux degrés les plus élevés de l'échelle des températures, où d'ailleurs il peut être porté sans inconvénient, grâce à son inaltérabilité. Toutefois, eu égard à la faible valeur de sa chaleur spécifique ($C_0^{1200} = 0,0389$), il faut opérer sur une masse de métal un peu considérable (de 100^{gr} à 200^{gr}); mais, sa densité étant fort grande, une pareille masse n'occupe qu'un tout petit volume. Une sphère de platine de 200^{gr} n'ayant que 25^{mm} environ de diamètre constitue un pyromètre très avantageux, pouvant se loger dans des espaces incapables de recevoir le réservoir du plus petit des thermomètres à air.

La comparaison de ce pyromètre au thermomètre à air consiste dans l'étude calorimétrique du platine. Cette étude, faite d'abord par Pouillet, a été rectifiée par M. Violle. La formule représentant, d'après ces nouvelles expériences, la quantité de chaleur abandonnée par 1^{gr} de platine passant de la température t à la température de 0° est la suivante :

$$q_0^t = 0,0317\,t + 0,000006\,t^2.$$

C'est de cette formule que je me suis servi pour calculer les températures réalisées dans mes expériences.

Pour avoir une idée des divergences qui peuvent résulter de l'emploi de cette formule au lieu de l'ancienne, j'ai refait le calcul de quelques-unes des expériences citées par Weber dans son Mémoire sur la *Chaleur spécifique du carbone*. Des températures que ce physicien, en se servant de la formule de Pouillet, évalue à

$$540^\circ, \quad 727^\circ, \quad 896^\circ,5, \quad 1041^\circ,1,$$

seraient, d'après la nouvelle formule, exprimées par les nombres

534°, 712°, 872°, 1007°,7,

respectivement inférieurs aux précédents de

6°, 15°, 24°,5, 33°,4.

La différence, on le voit, n'est pas négligeable. Mais, si, dans les recherches telles que celles de Weber et les miennes, l'interprétation des résultats, c'est-à-dire la désignation en degrés des températures observées, est sujette à être modifiée, les données immédiates, lorsque les expériences sont bien faites, ne perdent rien de leur valeur, et elles offrent elles-mêmes tous les éléments des rectifications futures.

Si, dans bien des cas, pour la détermination des températures, la méthode calorimétrique peut être employée avec avantage, elle paraît surtout bien appropriée aux recherches calorimétriques. C'est la température du corps au moment de son immersion dans l'eau du calorimètre qu'il importe de connaître. Or, aucune autre température n'a plus de chance de lui être égale que celle d'un morceau de platine qui sort en même temps que lui de la même enceinte, qui fait pour arriver au calorimètre le même trajet dans les mêmes circonstances et dans des conditions toutes favorables à l'égalité des pertes. Avec un autre mode d'estimation des températures, une erreur systématique commise soit dans la conduite de l'opération calorimétrique elle-même, soit dans le calcul des corrections, pèse tout entière sur le résultat. Ici au contraire elle se trouve corrigée, au moins en majeure partie, par une erreur toute pareille faite du côté du platine; de telle sorte que si, par exemple, la quantité de chaleur abandonnée par le corps est estimée un peu plus faible qu'elle ne devait l'être, la température est trouvée aussi un peu

plus basse, ce qui fait compensation. On s'explique ainsi pourquoi ces expériences donnent, presque toujours, des résultats d'une précision supérieure à celle qu'elles paraissent devoir atteindre au premier abord.

CHAPITRE III.

DÉTAIL DES OPÉRATIONS CALORIMÉTRIQUES.

§ I. — *Mesure des quantités d'eau employées.*

Au lieu de déterminer, par une pesée effectuée avant chaque expérience, la masse d'eau sur laquelle on opère, il est tout aussi exact et beaucoup plus commode, comme l'a indiqué Regnault (1), de la mesurer à l'aide d'un récipient jaugé à l'avance une fois pour toutes. Lorsqu'il est nécessaire de connaître la température du liquide avant son introduction dans le calorimètre, les seuls vases à employer sont des flacons, suivant la très juste recommandation de M. Berthelot (2). Mais, tel n'étant pas le cas de mes expériences, je me suis servi de ballons tubulés, qui présentent, entre autres avantages, celui de pouvoir se vider d'eux-mêmes dans un temps rigoureusement constant, ce qui assure au jaugeage plus de précision. Deux repères, tracés, l'un sur une partie rétrécie du col du ballon, l'autre sur la tubulure inférieure, limitent la quantité d'eau employée. La tubulure est divisée, au-dessous du repère, en deux parties, que réunit un petit tube de caoutchouc muni d'une pince de Mohr, jouant le rôle de robinet. En employant, comme je l'ai fait, deux ballons de capacités inégales, on peut avoir toute une série graduée de masses d'eau parmi lesquelles on fait choix, dans chaque cas, de

(1) REGNAULT, *Recherches sur la chaleur spécifique des corps simples et composés;* premier Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 1; 1840).

(2) BERTHELOT, *Mécanique chimique*, t. I. p. 171 et suiv.

celle qui est susceptible de recevoir l'élévation de température la plus convenable, étant donnés le poids du corps sur lequel on opère et la température à laquelle on se propose de le porter ([1]).

Ce qui intervient dans le calcul des expériences, ce n'est pas uniquement le poids de l'eau fournie par le ballon, mais le produit du poids de cette eau par sa chaleur spécifique à la température qu'elle possède au moment où elle reçoit le corps. On peut admettre que cette chaleur spécifique est celle même que possède l'eau quelques minutes auparavant, alors que se fait le jaugeage, car la température ne varie dans l'intervalle que de quelques centièmes de degré. L'unité que j'ai adoptée dans mes mesures est la quantité de chaleur désignée quelquefois sous le nom de *petite calorie*, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° la température de 1^{gr} d'eau au voisinage de 0°. J'ai admis comme représentant la chaleur spécifique de l'eau à une température t la formule donnée par Regnault ([2])

$$\gamma_t = 1 + 0,00004t + 0,0000009t^2.$$

Le Tableau suivant donne, pour chacun de mes ballons, les poids d'eau qu'ils contiennent à différentes températures ([3]) et les produits de ces poids par les chaleurs spécifiques correspondantes.

([1]) A et B désignant les masses d'eau que fournissent les deux ballons séparément, on pourra réaliser, en les combinant, une masse d'eau représentée en général par $m\,A + n\,B$, m et n étant entiers. Je n'ai eu à employer que les combaisons suivantes A (311.905), B (585,006), A + B (896,911), A + 2 B (1481,917).

([2]) REGNAULT, *Relation des expériences*, t. I, p. 729.

([3]) Quand on pèse de l'eau avec des poids en laiton, le poids corrigé s'obtient en augmentant le poids brut de $\frac{1}{1000}$ de sa valeur.

TABLEAU II.

t.	p_t.	γ_t.	$p_t\gamma_t$.	EXCÈS sur la moyenne.	RAPPORT de l'excès à la moyenne.
			I. — *Ballon A.*		
°	gr		gr	gr	
14,8	311,69	1,00065593	311,894	—0,011	$\frac{1}{28355}$
16,9	311,65	1,00093305	311,940	+0,035	$\frac{1}{8911}$
17,2	311,64	1,00095425	311,937	+0,032	$\frac{1}{9747}$
19,0	311,51	1,00108400	311,850	—0,055	$\frac{1}{5671}$
		Moyenne...	311,905		
			II. — *Ballon B.*		
14,8	584,62	1,00065593	385,003	—0,003	$\frac{1}{195001}$
15,6	584,60	1,00084302	585,090	+0,084	$\frac{1}{6964}$
16,9	584,47	1,00093365	585,015	+0,009	$\frac{1}{65001}$
17,2	584,44	1,00095425	585,000	—0,006	$\frac{1}{97500}$
19,0	584,29	1,00108400	584,923	—0,083	$\frac{1}{7048}$
		Moyenne...	585,006		

On voit que le produit $p_t\gamma_t$ est constant, conformément à la remarque de Regnault. En d'autres termes, chaque ballon fournit une masse de liquide dont le *poids en eau* demeure le même, quelle que soit la température, dans les limites pratiques des expériences, c'est-à-dire de 15° à 20°. Ce poids en eau est 311gr,905 pour le premier ballon et 585gr,006 pour le second.

§ II. — *Introduction des corps dans les calorimètres.*

Les conditions de l'introduction des corps dans les calorimètres doivent être différentes suivant que l'on opère à des températures plus ou moins élevées. A 100°, par exemple, un corps peut être plongé rapidement dans l'eau sans en vaporiser une quantité appréciable; en tout cas, la vapeur, s'il s'en forme, est facilement condensée par l'eau avoisinante, et ainsi elle restitue la chaleur qui avait été employée à la produire. Si le corps a une température supérieure à 750°, il n'est pas mouillé au moment de son immersion, et, quand il est suffisamment refroidi pour que l'eau parvienne à son contact et se vaporise, il a eu le temps d'arriver au fond du calorimètre, au-dessous d'une colonne de liquide que les bulles de vapeur ne sauraient traverser. Mais, s'il est à une température comprise entre 300° et 700°, le corps détermine, non seulement à son entrée dans l'eau, mais encore pendant les premiers instants de son parcours au sein de ce liquide, la formation d'une quantité notable de vapeur qui, en raison de sa température élevée, échappe en partie à la condensation. Une partie de la quantité de chaleur cherchée devient, de la sorte, insaisissable. Toute mesure exacte serait par suite impossible si l'on ne parvenait à amener le corps au fond du calorimètre en lui interdisant tout contact avec l'eau.

Pour réaliser cette condition difficile, je dispose au milieu du calorimètre une petite boîte cylindrique dont le bord s'élève un peu au-dessus de la surface du liquide. Cette boîte peut être fermée à l'aide d'un couvercle en forme de godet qui peut s'y enfoncer de 3^{mm} ou 4^{mm}. Au centre de ce couvercle sont fixés, à la partie inférieure, un crochet, et à la partie supérieure une tige. Le crochet sert à saisir le corps, qui se trouve ainsi, d'un seul mouvement,

transporté et enfermé dans la boîte. Comme cette dernière peut glisser à frottement doux le long de la petite colonne qui lui sert de support, on la pousse, à l'aide de la tige, au fond du calorimètre. Le couvercle adhère à la boîte assez pour que l'eau soit incapable de s'y introduire lorsque la pression intérieure est égale à la pression extérieure, mais pas assez cependant pour qu'elle ne puisse le faire avec le secours d'un excès de pression. Cette dernière circonstance se présente une ou deux minutes environ après l'immersion, quand le refroidissement de la boîte a amené une diminution appréciable de la force élastique de l'air qui s'y trouve renfermé. Une petite goutte d'eau passe alors à l'intérieur de la boîte; la vapeur qu'elle donne en arrivant au contact du corps soulève un peu le couvercle, mais elle est bientôt condensée. Immédiatement après, le même phénomène recommence. L'adhérence entre la boîte et le couvercle étant devenue moins parfaite, la quantité d'eau qui passe est un peu plus grande. Après quelques alternatives de ce genre, il se produit à un moment donné une quantité de vapeur telle, que le couvercle est chassé. La boîte alors se remplit entièrement de liquide. L'air qu'elle contient et même des bulles de vapeur, la hauteur de l'eau au-dessus d'elle n'étant pas très grande, viendraient se perdre à la surface, emportant ainsi une partie de la chaleur qu'on cherche à mesurer si, immédiatement après l'immersion, on n'avait eu soin de placer au-dessus de la boîte un cône qui, à la façon d'une éprouvette, retient tout ce qui s'en dégage. Ce cône, s'étendant sur presque toute la section du calorimètre, constitue, dans la suite de l'expérience, un excellent agitateur.

On peut juger de l'efficacité de ce système et de l'importance des erreurs qu'il permet d'éviter, par les deux expériences suivantes, faites, l'une en employant les boîtes dans

les deux calorimètres, l'autre en n'opérant ainsi que d'un côté seulement.

TABLEAU III.

Culot de platine.	Sphère.	Différence.
Cal	Cal	Cal
20,13	20,17	0,04
18,16	18,02	0,14

Avec l'ingénieuse boîte à joint hydraulique dont se servait Person (¹), l'emploi d'un cône ne serait pas possible, à cause du cylindre constituant la partie supérieure de la boîte. On devrait attendre, avant d'admettre l'eau dans cette dernière, que la température du corps se fût suffisamment abaissée pour qu'on n'eût plus à craindre des pertes par vaporisation. Au lieu de s'effectuer en cinq ou six minutes, comme avec ma méthode, les expériences dureraient une demi-heure et même davantage, ce qui donnerait beaucoup trop d'importance à la correction du refroidissement.

§ III. — *Marche et calcul des expériences.*

Il est facile à présent de se faire une idée de la marche des expériences.

Lorsque les corps ont séjourné dans le fourneau un temps suffisant pour en prendre la température, on procède à l'installation des calorimètres. Ils sont placés dans deux enceintes contiguës, du système classique de M. Berthelot, entre lesquelles est un double vase en fer-blanc,

(¹) PERSON, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXI (1847), p. 328.

destiné à les soustraire au rayonnement du creuset renfermant les corps. Ce vase contient de l'eau dans l'intervalle de ses deux parois; il reste en place un quart de minute à peine; par conséquent, quel que soit le degré d'incandescence du creuset, la protection des calorimètres est assurée d'une manière absolue.

En premier lieu, on fait, à cinq minutes d'intervalle, deux lectures de la température; cette observation préliminaire permet d'évaluer la variation de température qui a lieu pendant qu'on abandonne les calorimètres pour extraire les corps du fourneau. On a ainsi exactement la température au moment de l'immersion. Il faut calculer aussi les masses d'eau en présence desquelles les corps se trouvent à ce moment; pour cela, on fait subir aux quantités d'eau fournies par les ballons une correction calculée d'après la perte par évaporation en une minute et le temps écoulé depuis l'instant du remplissage.

L'immersion peut être exécutée des deux côtés à la fois par le même opérateur lorsque les corps doivent être plongés directement dans l'eau; mais elle est d'une difficulté supérieure et exige l'intervention d'un aide lorsque l'emploi des boîtes est nécessaire, l'espace dans lequel doit être transporté chaque corps étant alors singulièrement restreint. De quelque façon qu'elle ait lieu, la manœuvre de l'immersion demande un peu d'adresse et de célérité; elle constitue une des parties les plus délicates de ces expériences. Il arrive assez souvent qu'un corps touche, en passant, la paroi du creuset ou le bord du calorimètre, ou la tige qui supporte la boîte; cela suffit, eu égard à sa température élevée, pour lui faire perdre quelques degrés et compromettre le succès de l'expérience. Quelquefois le fil de platine soutenant l'un des corps se rompt au moment où l'on veut le saisir, et l'on n'évite pas toujours cet inconvénient en changeant de fil à chaque opération.

Cette possibilité permanente d'accidents multiples explique le grand nombre d'expériences que nécessite l'étude d'un corps. Lorsque le fourneau est réglé pour une certaine température, on fait successivement au moins deux expériences à cette température, en intervertissant la position des corps dans l'enceinte. On a ainsi, pour tracer la courbe représentant les expériences, une série de groupes de points, qui en assurent la direction mieux que des points isolés.

C'est la détermination de la variation de température éprouvée par l'eau du calorimètre qui a l'influence la plus grande sur la précision de ces mesures. Aussi doit-elle être faite avec le plus grand soin. Je me suis servi pour cela d'excellents thermomètres construits par Baudin, sur lesquels un degré occupe environ $0^m,06$ et est divisé en 50 parties égales. On apprécie aisément le dixième de division, de sorte que l'erreur commise sur chaque lecture peut être de $\frac{1}{500}$ de degré, ce qui fait $\frac{1}{250}$ pour l'estimation du déplacement de la colonne de mercure sur chaque thermomètre. Dans le cas le plus défavorable, tout se passe comme si, l'un des excès observés étant exact, l'autre était affecté d'une erreur de $\frac{1}{100}$ de degré. L'erreur finale sur le résultat peut donc être de $\frac{1}{100n}$ de sa valeur, si n est le nombre de degrés de l'excès. On peut voir en examinant les séries d'expériences rapportées plus loin, que c'est bien là la limite inférieure de la précision obtenue. Dans bien des cas, les erreurs se compensent et la précision est beaucoup plus grande. J'ai fait varier le poids de l'eau, et, toutes les fois que cela m'a été possible, le poids des corps, de façon à rendre l'excès aussi grand que possible. Toutefois, lorsque l'expérience dure un certain temps, on n'a pas intérêt à réaliser des variations de température de plus de 6° ou 7°, parce que la correction de refroidisse-

ment prend alors trop d'importance et devient plus incertaine.

Voici, pour chacun des deux cas que nous avons distingués, les Tableaux complets des observations. Ils tiendront lieu, avec avantage, de plus longues explications. J'emprunte ces exemples aux expériences de réglage du fourneau et à l'étude du fer.

Premier cas. — La température des corps est supérieure à 750°; l'immersion se fait sans le secours des boîtes.

TABLEAU IV.

Calorimètre de gauche.

	Culot de platine.
Poids du culot	124gr,2077
Poids de l'eau	909gr,476

I. — *Expérience.*

Temps.		Températures.	
0m	Remplissage.		
7		21°,175	Réchauffement par minute, 0,006.
12		21,204	
13	Immersion.	21,210	
13.30s	Maximum.	25,024	Refroidissement par minute, 0,0088.
18.30s		24,98	

Calorimètre de droite.

	Sphère de platine.
Poids de la sphère	190gr,1462
Poids de l'eau	909gr,586

I. — *Expérience.*

Temps.		Températures.	
4m s	Remplissage.		
7.30		21°,155	Réchauffement par minute, 0,005.
12.30		21,18	
13	Immersion.	21,1825	
13.30	Maximum.	27,005	Refroidissement par minute, 0,025.
18.30		26,88	

II. — *Expérience auxiliaire pour la correction de refroidissement.*

0	21,13	Réchauffement par minute, 0,008.
5	21,169	

III. — *Calcul.*

Correction de refroidissement pour une demi-minute; température moyenne, 23°,12; correction, 0°,000.

Température finale	25°,024
Température initiale	21,210
Variation	3,814
Correction	00,000
	3,814
$q^{T}_{25,024}$	27^{cal},930
$q_0^{25,024}$	0,797
q_0^T	18,727

II. — *Expérience auxiliaire pour la correction de refroidissement.*

0	21,125	Réchauffement par minute, 0,007.
5	21,160	

III. — *Calcul.*

Correction de refroidissement pour une demi-minute; température moyenne, 24°,09; correction, 0°,0042.

Température finale	27°,005
Température initiale	21,1825
Variation	5,8225
Correction	0,0042
	5,8267
$q^{T}_{27,005}$	27^{cal},873
$q_0^{27,005}$	0,860
q_0^T	28,733

Deuxième cas. — La température des corps est inférieure à 750°; l'immersion se fait à l'aide des boîtes.

TABLEAU V.

Calorimètre de gauche.

Poids		Fer.
		gr
	du fer	36,3116
	de l'enveloppe	8,8881
	de l'eau	599,104

I. — *Expérience.*

Temps. m		Tempéra-tures.	
0	Remplissage.		
5		14,467	Réchauffement par minute, 0,033.
10		14,50	
11	Immersion.	14,5066	(Calor. découvert.)
12		15,80	(Calor. couvert.)
13		19,42	
14		20,34	
15		20,62	
16		20,72	
17		20,75	
18	Maximum.	20,76	
19		20,76	
20		20,75	Refroidissement par minute, 0,0133.
23		20,71	
26		20,67	Refroidissement par minute, 0,0133.

Calorimètre de droite.

Poids		Platine.
		gr
	du platine	144,3196
	de l'eau	599,012

I. — *Expérience.*

Temps. m		Tempéra-tures.	
3	Remplissage.		
5.30		14,50	Réchauffement par minute, 0,01.
10.30		14,55	(Calor. découvert.)
11	Immersion.	14,555	(Calor. couvert.)
12.30		16,90	
13.30		19,81	
14.30		20,03	
15.30		20,07	
16.30	Maximum.	20,075	
17.30		20,06	Refroidissement par minute, 0,015.
22.30		19,98	

II. — *Expérience auxiliaire pour la correction de refroidissement.*

0	14,465	Variation de température, 0°,000.
5	14,465	(Calorimètre couvert.)

III. — *Calcul.*

Température finale			20°,76
Température initiale			14,506
Variation			6,2534
		Température moyenne.	
Correction.	1re minute	15°,15	0,0014
	2e »	17,61	0,0066
	3e »	19,88	0,0115
	4e »	20,48	0,0128
	5e »	20,67	0,0132
	6e »	20,735	0,0132
	7e »	20,755	0,0133
	8e »	20,76	0,0133
	9e »	20,755	0,0033
			6,3420
$q^{T}_{20,76}$			98,986
$q_{0}^{20,76}$			2,278
q^{T}_{0}			101,264

II. — *Expérience auxiliaire pour la correction de refroidissement.*

0	14,49	Variation de température, 0°,000.
5	14,49	(Calorimètre couvert.)

III. — *Calcul.*

Température finale			20°,075
Température initiale			14,555
Variation			5,520
		Température moyenne.	
Correction.	1re (1 min. et demie)	15°,72	0,0052
	2e minute	»	0,0105
	3e »	»	0,0145
	4e »	»	0,015
	5e »	»	0,015
			5,5802

$q^{T}_{20,075}$	23,161		
$q_{0}^{20,075}$	0,635		
q^{T}_{0}	23,796	T	666,6

La correction de refroidissement a été faite par la méthode de Pfaundler, c'est-à-dire en admettant la proportionnalité des pertes par minute aux excès moyens de la température du calorimètre sur la température de l'enceinte. En suivant la marche des thermomètres après l'expérience et en faisant ensuite, dans les mêmes conditions, une observation avec de l'eau à une température différente, on peut tracer la droite permettant de trouver graphiquement les pertes correspondant aux différentes minutes de l'expérience. Si l'on emploie une échelle assez grande, cette manière d'opérer est plus expéditive et tout aussi exacte qu'un calcul. On peut se convaincre que la correction était nécessaire et qu'elle a été bien faite, par l'accord qui existe entre des expériences où elle a pris des valeurs très différentes, telles que 0°,001 et 0°,15.

Après ce qui précède, les Tableaux qui vont être présentés dans la seconde Partie de ce Mémoire se comprendront sans difficulté. Ils renferment toutes les données essentielles des observations. On a vu, à propos de celles de Weber, tout l'intérêt qu'il y a à pouvoir, à un moment donné, reprendre le calcul de semblables expériences.

DEUXIÈME PARTIE.

De toutes les difficultés que présentait un travail comme celui-ci, la préparation et la purification des corps qui en devaient faire l'objet n'étaient pas les moins grandes. Heureusement pour cette partie de ma tâche, M. Debray, avec une obligeance et une libéralité dont je tiens à lui témoigner ici toute ma reconnaissance, a bien voulu mettre à ma disposition les ressources du laboratoire de Chimie de l'École Normale. Le platine et les autres métaux que j'ai employés ont été préparés dans ce laboratoire avec toute la science, l'habileté, les soins scrupuleux qui y sont

en quelque sorte de tradition. Je ne saurais donner, de la pureté absolue de ces corps, une meilleure garantie.

Je suivrai pour l'exposition de mes recherches l'ordre même dans lequel je les ai effectuées, car elles ont présenté un enchaînement assez naturel.

CHAPITRE I.

PLATINE IRIDIÉ. — PLATINE PALLADIÉ.

Avant d'aborder les difficultés particulières que les métaux ordinaires devaient apporter avec eux dans ces expériences, en raison soit de leur fusibilité, soit de leur oxydabilité, j'ai étudié deux alliages : du platine iridié et du platine palladié, pour lesquels ces difficultés n'existaient pas, et sur lesquels je pouvais opérer en restant dans les conditions relativement simples des expériences faites sur le platine pour le réglage du fourneau. En dehors de leur importance comme exercices préparatoires, ces expériences préliminaires ne laissent pas que d'offrir par elles-mêmes assez d'intérêt pour mériter d'être rapportées ici.

I. *Platine iridié.* — Le platine iridié que j'ai examiné est l'alliage employé actuellement par le Bureau international des Poids et Mesures pour la confection des kilogrammes et des mètres étalons. Il contient exactement 10 pour 100 d'iridium.

Voici quelques-unes des nombreuses expériences dont il a été l'objet :

Tableau VI.

Platine. Poids du platine.	Platine. Poids de l'eau.	Platine. Température initiale.	Platine. Température finale.	Platine. Différ.	Platine. Correct.	Platine. q_0^T	T	Platine iridié. Poids du plat. irid.	Platine iridié. Poids de l'eau.	Platine iridié. Température initiale.	Platine iridié. Température finale.	Platine iridié. Différ.	Platine iridié. Correct.	Platine iridié. q_0^T
gr 124,2074	gr 599,164	° 15,9065	° 19,28	° 3,3735	° 0,024	cal 17,002	° 490,5	gr 141,3198	gr 599,014	° 15,9065	° 19,82	° 3,9135	° 0,0265	cal 16,984
»	599,283	20,5518	24,072	3,5202	0,0031	17,736	510,4	144,3124	599,347	20,55	24,641	4,091	0,0079	17,742
124,2074	599,164	13,625	17,51	3,885	0,0413	19,495	556,3	144,3198	599,014	13,2525	17,767	4,5125	0,0464	19,484
124,2051	908,529	12,635	17,08	4,445	0,005	33,092	893,1	144,328	908,809	13,225	18,385	5,160	0,005	33,105
»	906,809	12,40	17,44	5,04	0,010	37,420	993,8	»	908,759	13,415	19,25	5,835	0,015	37,440
»	906,809	13,32	18,52	5,20	0,010	38,620	1020,5	»	908,759	14,195	20,21	6,015	0,010	38,570

On voit que cet alliage demande, pour être porté aux différentes températures, identiquement les mêmes quantités de chaleur que le platine pur. On a en effet :

TABLEAU VII.

T.	q_0^T Platine.	q_0^T Platine iridié.	Différence.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
°	cal	cal	cal	
490,5	17,002	16,984	+ 0,018	$\frac{1}{944}$
510,4	17,736	17,742	— 0,006	$\frac{1}{2956}$
556,3	19,495	19,484	+ 0,011	$\frac{1}{1771}$
893,1	33,092	33,105	— 0,013	$\frac{1}{2546}$
993,8	37,420	37,44	— 0,020	$\frac{1}{1871}$
1020,5	38,620	38,57	+ 0,050	$\frac{1}{771}$

Cela revient à dire que ce platine iridié se comporte comme un mélange de platine et d'iridium; car M. Violle avait trouvé que la chaleur spécifique de l'iridium était égale à celle du platine. D'ailleurs, il a exactement la densité (21,548) qu'on déduit par le calcul de celles du platine (21,46) et de l'iridium (22,38), en le considérant comme un mélange.

II. *Platine palladié.* — Cet alliage a été fait en fondant ensemble du platine et du palladium purs, dans la proportion de 0,12 environ de palladium pour 0,88 de platine. L'identité de propriétés des constituants, qui faisait de l'alliage précédent un cas très particulier, est loin d'exister dans celui-ci, car on a pour le palladium

$$q_0^t = 0,0582\,t + 0,0000\,10\,t^2.$$

TABLEAU VIII.

PLATINE.							T.	PLATINE PALLADIÉ.						
Poids		Température		Differ.	Correct.	q_0^T.		Poids		Température		Differ.	Correct.	q_0^T.
du platine.	de l'eau.	initiale.	finale.					du plat pall.	de l'eau.	initiale.	finale.			
gr 144,320	gr 597,214	° 12,06	° 16,32	° 4,26	° 0,064	cal 18,409	° 528	gr 97,7645	gr 595,574	° 12,635	° 15,825	° 3,20	° 0,0231	cal 20,20
»	599,016	13,25	18,44	5,19	0,0358	22,274	628	97,7635	599,164	13,225	17,10	3,875	0,026	24,52
124,2051	596,384	13,635	19,66	6,025	0,0122	29,611	809,9	97,7645	596,414	12,20	17,435	5,235	0,009	32,61
125,3193	908,799	13,15	18,30	5,15	0,01	37,999	1006,8	»	908,529	13,06	17,48	4,42	0,0083	41,77
124,2051	»	12,112	17,47	5,358	0,005	39,793	1047,5	»	»	13,091	17,725	4,634	0,005	43,74

TABLEAU IX.

T.	q_0^T.		PLATINE PALLADIÉ		Différence.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
	Platine.	Palladium.	observé.	calculé.		
°	cal	cal	cal	cal	cal	
528	18,409	33,516	20,20	20,26	− 0,06	$\frac{1}{337}$
628	22,274	40,49	24,52	24,50	+ 0,02	$\frac{1}{1225}$
809,9	29,611	53,69	32,61	32,56	+ 0,05	$\frac{1}{651}$
1006,8	37,999	60,73	41,77	41,76	+ 0,01	$\frac{1}{4176}$
1047,5	39,793	71,94	43,74	43,73	+ 0,01	$\frac{1}{4373}$

Les résultats peuvent se calculer en considérant l'alliage comme un mélange contenant 0,1224 de palladium pour 0,8776 de platine. Si, admettant cette composition, on calcule la densité de l'alliage, on trouve $d = 19,602$, alors que la densité donnée par l'expérience est 19,7. La faible différence (0,098) que présentent ces deux résultats peut tenir à l'incertitude qui existe sur la densité du palladium.

CHAPITRE II.

FER.

De tous les métaux ordinaires, le fer est celui dont je devais entreprendre l'étude en premier lieu, car il m'avait paru la matière la plus propre à constituer les enveloppes destinées à renfermer tous les autres. Celui dont j'avais fait choix pour cela est connu dans le commerce sous le nom de *fer doux du Berry*; il est d'excellente qualité. L'analyse n'y a décelé ni manganèse, ni phosphore, et seulement des traces négligeables de carbone et de silicium. Il n'a présenté, dans les alternatives nombreuses d'échauffement et

de refroidissement auxquelles il a été soumis, aucun phénomène de trempe. A une même température le résultat qu'il donnait était toujours le même, quels que fussent les états antérieurs par lesquels il avait passé.

Pour des valeurs de t comprises entre 0° et 660°, la quantité de chaleur q_0^t exigée par l'échauffement de 1gr de ce métal suit une marche représentée assez bien, comme l'indiquent les Tableaux suivants, par la formule

$$(1)\quad q_0^t = 0,11012\,t + 0,00002533333\,t^2 + 0,0000000546666\,t^3.$$

TABLEAU X.

PLATINE.							T.	FER.							
Poids		Température		Différ.	Correct.	q_0^T.		Poids			Température		Différ.	Correct.	q_0^T.
du platine.	de l'eau.	initiale.	finale.					du fer.	de l'envel.	de l'eau.	initiale.	finale.			
gr	gr	°	°	°	°	cal	°	gr	gr	gr	°	°	°	°	cal
144,3196	599,020	13,9475	16,30	2,3525	0,0146	10,340	308,2	36,3116	8,8881	599,172	14,6375	16,935	2,2975	0,0271	37,82
»	»	14,3375	18,28	3,9425	0,0213	17,030	491,6	»	»	»	14,275	18,401	4,126	0,0546	66,97
124,2074	599,170	14,665	18,38	3,715	0,0404	18,699	535,5	»	»	599,018	14,2075	18,817	4,6095	0,0607	74,67
»	599,143	14,956	19,00	4,044	0,0353	20,28	576,7	»	»	599,048	14,1575	19,255	5,0975	0,0671	82,49
144,3196	599,012	13,9575	18,925	4,9675	0,0567	21,452	607,0	»	»	599,164	13,945	19,40	5,455	0,0864	88,46
124,2074	599,164	14,2475	18,631	4,3835	0,0332	21,894	618,3	»	»	599,014	14,705	20,295	5,590	0,0892	90,71
144,3196	599,016	14,93	20,155	5,225	000674	22,605	636,4	»	»	599,166	15,565	21,37	5,805	0,0995	94,40
»	»	13,235	18,60	5,365	0,0425	23,033	647,3	»	»	»	14,050	20,015	5,965	0,1025	96,84
124,2074	599,139	14,99	19,65	4,66	0,0503	23,345	655,2	»	»	598,986	14,5425	20,62	6,0775	0,0964	98,54

TABLEAU XI.

T.	q_0^T observé.	q_0^T calculé.	DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
°	cal	cal	cal	
98,3....	11,11	11,12	—0,01	$\frac{1}{1112}$
308,2 ...	37,82	37,94	—0,12	$\frac{1}{315}$
491,6....	66,97	66,75	+0,22	$\frac{1}{304}$
535,5....	74,67	74,62	+0,05	$\frac{1}{1492}$
576,7....	82,49	82,42	+0,07	$\frac{1}{1178}$
607,0 ...	88,46	88,40	+0,06	$\frac{1}{1474}$
618,3....	90,71	90,69	+0,02	$\frac{1}{4535}$
636,4....	94,40	94,43	—0,03	$\frac{1}{3143}$
647,3....	96,84	96,72	+0,12	$\frac{1}{806}$
655,2....	98,54	98,40	+0,14	$\frac{1}{703}$

Entre 660° et 723° l'accroissement de q_0^t est beaucoup plus rapide. Cette quantité est alors représentée par la nouvelle formule

$$(2)\qquad q_0^t = 0,57803\,t - 0,00143.598\,t^2 + 0,000001195\,t^3.$$

Tableau XII.

Platine.							T.	Fer.							
Poids		Température		Différ.	Correct.	q_0^T.		Poids			Température		Différ.	Correct.	q_0^T.
du platine.	de l'eau.	initiale.	finale.					du fer.	de l'envel.	de l'eau.	initiale.	finale.			
gr	gr	o	o	o	o	cal	o	gr	gr	gr	o	o	o	o	cal
144,3196	599,012	14,555	20,075	5,520	0,0602	23,796	666,6	36,3116	8,8881	599,164	14,5066	20,76	6,2534	0,0886	101,26
»	599,018	14,3725	20,06	5,6875	0,0616	24,498	684,2	»	»	599,168	14,355	20,90	6,545	0,1001	106,10
»	»	14,3575	20,19	5,8325	0,0541	25,073	698,6	»	»	599,170	14,92	21,705	6,785	0,119	110,33
124,2074	911,334	15,675	19,052	3,377	0,0235	25,555	710,6	»	»	911,434	14,455	19,10	4,645	0,0719	114,37

TABLEAU XIII.

T.	q_0^T observé.	q_0^T calculé.	DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
°	cal	cal	cal	
666,6....	101,26	101,19	+0,07	$\frac{1}{1446}$
684,2....	106,10	106,01	+0,07	$\frac{1}{1178}$
698,6....	110,33	110,42	—0,09	$\frac{1}{1226}$
710,6....	114,37	114,43	—0,06	$\frac{1}{1907}$

De 723° à 1000° les quantités de chaleur suivent une marche très sensiblement linéaire. Elles sont représentées par la formule

(3) $$q_0^t = 0{,}218t - 39.$$

TABLEAU XIV.

PLATINE.							T.	FER.							
Poids		Température		Différ.	Correct.	q_0^T.		Poids			Température		Différ.	Correct.	q_0^T.
du platine.	de l'eau.	initiale.	finale.					du fer.	de l'envel.	de l'eau.	initiale.	finale.			
gr	gr	°	°	°	°	cal	°	gr	gr	gr	°	°	°	°	cal
144,3196	911,427	1,54	16,56	4,02	0,069	26,346	730,2	36,5142	5,5524	911,347	12,795	17,56	4,765	0,1193	119,90
»	599,525	12,445	19,04	6,595	0,1439	28,595	785,3	»	»	597,273	13,055	21,08	8,025	0,1698	132,11
124,2074	909,340	16,244	20,15	3,906	0.003	29,257	801,4	24,1081	7,1184	909,235	16,205	19,927	3,722	0,050	135,99
»	909,344	16,565	20,64	4,075	0,0057	30,529	832,1	»	»	909,231	16,415	20,418	3,923	0,0354	142,70
124,205	909,550	12,11	16,92	4,81	0,005	35,795	956,3	26,1375	8,2548	909,280	13,110	18,230	5,120	0,005	169,16
»	635,259	12,990	20,275	7,285	0,0125	37,966	1006,1	24,9037	10,6947	908,522	14,05	19,317	5,267	0,0612	180,51

TABLEAU XV.

T.	q_0^T observé.	q_0^T calculé.	DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
°	cal	cal	cal	
730,2....	119,90	120,18	−0,28	$\frac{1}{428}$
785,3....	132,11	132,19	−0,09	$\frac{1}{1468}$
801,4....	135,99	135,70	+0,29	$\frac{1}{458}$
832,1....	142,70	142,39	+0,31	$\frac{1}{459}$
956,3....	169,16	169,47	−0,31	$\frac{1}{546}$
1006,1....	180,51	180,33	+0,18	$\frac{1}{1002}$

On peut faire la remarque que la chaleur spécifique (0,218) du fer dans ce dernier intervalle de température est à peu près le double de la chaleur spécifique au voisinage de 0°, et que, si l'on voulait avoir la valeur 6 pour la chaleur atomique du métal en cet état, il faudrait prendre pour poids atomique le nombre 28 ($0,218 \times 28 = 6,104$), tandis qu'on est conduit à prendre 56 quand on fait usage, pour la détermination du poids atomique, de la chaleur spécifique à la température ordinaire.

Il ressort des résultats précédents que le fer éprouve, dans le voisinage de 700°, une modification caractérisée, comme le sont en général les changements d'état, par une absorption de chaleur extraordinairement rapide dans un intervalle de température peu considérable. Ainsi, de 666°,6 à 710°,6, dans un intervalle de 44°, q_0^t éprouve un accroissement ($13^{cal},24$) qui, au-dessous de 660°, aurait exigé pour se produire une variation de température de 80° ou 100°. Si la variation de q_0^t continuait, au delà de 660°, à être représentée par la formule (1), on aurait $q_0^{723} = 113,5$, tandis que l'expérience donne $q_0^{723} = 118,8$. La différence $5^{cal},3$

peut être prise pour la chaleur latente correspondant au changement d'état.

En effectuant sur le cuivre des mesures exactement dans les mêmes conditions que sur le fer, j'ai constaté que la marche des quantités de chaleur ne présentait aucun changement d'allure dans cet intervalle de 660° à 723°, qui paraissait être pour le fer un intervalle critique. Le phénomène observé sur ce dernier métal ne tenait donc pas à quelque erreur d'expérience. L'existence d'un changement d'état devait par suite être admise; mais on pouvait se demander si cette modification affectait la substance même du métal ou uniquement sa structure.

Pour avoir une matière qui pût être considérée comme du fer pur, indépendamment de toute structure particulière, j'ai réduit par l'hydrogène, à la température du rouge vif, du sesquioxyde de fer pur. On obtient ainsi une mousse de fer tout à fait analogue comme consistance à la mousse de platine, et d'un beau gris blanc. En prenant des précautions minutieuses pour dessécher l'hydrogène et pour éliminer l'eau produite dans la réduction, on parvient à l'avoir tout à fait exempte d'oxyde de fer. D'ailleurs cette mousse ne retient pas la moindre trace d'hydrogène. On peut voir par le Tableau suivant qu'elle a donné des résultats identiques à ceux du fer du commerce.

Tableau XVI.

Platine.							T.	Fer en mousse.							
Poids		Température		Différ.	Correct.	q_0^T.		Poids			Température		Différ.	Correct.	q_0^T.
du platine.	de l'eau.	initiale.	finale					du fer.	de l'envel.	de l'eau.	initiale	finale.			
gr 124,2074	gr 599,166	° 17,478	° 21,20	° 3,722	° 0,0237	cal 18,742	° 536,8	gr 17,5156	gr 4,6318	gr 599,012	° 17,521	° 19,796	° 2,275	° »	cal 75,18
»	599,010	17,536	21,80	4,264	0,0415	21,459	607,2	»	»	599,162	18,182	20,852	2,670	0,020	88,81
»	599,160	16,6892	21,392	5,7028	0,0428	23,571	660,9	18,1928	13,1197	599,008	16,277	19,722	3,445	0,0292	100,00
»	599,154	16,6056	21,45	4,8444	0,0281	24,185	676,4	»	»	599,002	16,1842	19,767	3,5828	0,0261	103,99
»	599,014	17,384	22,448	5,064	0,0162	25,258	703,2	17,5156	4,6318	599,166	17,314	20,706	3,392	0,0147	112,30
»	909,346	17,885	21,52	3,635	0,007	27,345	754,8	»	»	909,241	18,404	21,249	2,845	0,0069	125,63
»	»	16,735	20,656	3,921	0,0066	29,409	805,1	18,1928	13,1197	»	16,615	19,709	3,094	0,006	136,33

TABLEAU XVII.

T.	q_0^T.		DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
	Fer en mousse.	Fer du Berry.		
536,8....	75,18	74,87	+0,31	$\frac{1}{242}$
607,2....	88,81	88,44	+0,37	$\frac{1}{239}$
660,9....	100,00	99,76	+0,24	$\frac{1}{416}$
676,4....	103,99	103,81	+0,18	$\frac{1}{577}$
703,2....	112,30	111,92	+0,38	$\frac{1}{295}$
754,7....	125,63	125,54	+0,09	$\frac{1}{1395}$
805,0....	136,33	136,51	—0,18	$\frac{1}{757}$

Ce n'est qu'après avoir été soumise à des réductions réitérées que cette mousse, qui donnait d'abord des résultats beaucoup trop élevés, est arrivée à se confondre avec le fer du Berry. Les écarts du début étaient dus à la présence de petites quantités d'oxyde. Il y a en effet une énorme différence entre les quantités de chaleur nécessaires pour porter à la même température le fer et l'oxyde de fer.

Ainsi, tandis que l'on a pour le fer

$$q_0^{756} = 125^{cal},80,$$

j'ai trouvé, pour le sesquioxyde,

$$q_0^{756} = 171^{cal},0.$$

Quoique au-dessus de 1000° les enveloppes de platine se détériorent assez vite, et que l'étude du fer à ces températures élevées devienne par suite très difficile, j'ai réussi cependant à faire jusqu'à 1150° un certain nombre d'expériences.

TABLEAU XVIII.

PLATINE.							T.	FER.							
Poids		Température		Différ.	Correct.	q_0^T.		Poids			Temperatnre.		Différ.	Correct.	q_0^T.
du platine.	de l'eau.	Initiale.	finale.					du fer.	de l'envel.	de l'eau.	initiale.	finale.			
gr	gr	°	°	°	°	cal	°	gr	gr	gr	°	°	°	°	cal
125,6335	908,794	12,138	17,605	5,467	»	40,176	1056,1	24,9037	10,6947	908,524	13,114	18,62	5,506	»	186,27
124,205	908,761	12,60	18,005	5,405	0,0125	40,206	1056,8	35,1864	5,7074	908,494	12,68	19,975	7,295	0,1162	187,12
»	»	12,19	17,76	5,57	0,1375	41,416	1083,7	23,1843	10,9584	»	13,45	18,78	5,330	0,0235	192,54
»	908,794	13,131	18,891	5,76	»	42,814	1115,2	24,9037	10,6947	908,524	12,285	18,16	5,875	»	198,54
125,6735	909,588	20,844	26,645	5,801	0,0045	42,867	1116,4	24,1081	7,1184	909,473	20,8265	26,35	5,5235	0,0056	199,06
124,205	908,764	12,35	18,17	5,82	0,015	43,267	1125,3	26,1375	8,2548	908,494	12,955	19,04	6,085	0,015	200,61
»	908,764	12,78	18,81	6,03	0,007	44,766	1158,3	35,1864	5,7074	908,494	12,863	21,00	8,137	0,0495	206,51

TABLEAU XIX.

T.	q_0^T observé.	q_0^T calculé.	DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
1056,1....	186,27	186,58	−0,31	$\frac{1}{601}$
1056,8. ..	187,12	186,72	+0,40	$\frac{1}{468}$
1083,7....	192,54	192,07	+0,47	$\frac{1}{409}$
1115,2....	198,54	198,34	+0,20	$\frac{1}{992}$
1116,4....	199,06	198,57	+0,49	$\frac{1}{406}$
1125,5....	200,61	200,34	+0,27	$\frac{1}{742}$
1158,3....	206,51	206,91	−0,40	$\frac{1}{517}$

La formule qui représente ces résultats est la suivante :

(4) $$q_0^t = 0,19887\,t - 23,44.$$

La formule (3) donnerait des résultats trop forts de 4 à 6^cal. Cette différence est trop grande pour pouvoir être attribuée à une erreur d'expérience. Il semble qu'il doit y avoir un second changement d'état du fer entre 1000° et 1050°. Ce métal se trouverait donc de 700° à 1000° dans un état particulier compris entre deux autres, et tel que pour passer soit à l'état qui précède, soit à l'état suivant, il verrait sa chaleur spécifique diminuer. A l'appui de cette opinion, je rappellerai volontiers, d'une part les recherches curieuses de M. Moissan (1) sur les modifications allotropiques des oxydes de fer, d'autre part une observation de Tait (2), relative aux propriétés thermo-électriques de ce métal.

Deux températures jouent un grand rôle dans les expériences de M. Moissan pour marquer des limites passé les-

(1) MOISSAN, *Sur les oxydes métalliques de la famille du fer* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXI, p. 199).

(2) TAIT, *Nature*, 12 juin 1873. — *Annal. der Phys. und Chem.*, t. CLII, p. 427 (1874).

quelles les oxydes de fer subissent des modifications profondes : ce sont précisément les températures de 700° (rouge sombre) et de 1000° (rouge blanc) que nous avons remarquées dans l'étude qui précède. L'oxyde magnétique (Fe^3O^4), préparé à basse température, a une densité égale à 4,86; il est attaquable par l'acide azotique concentré. Chauffé dans un gaz inerte au-dessus de 1000°, il se transforme, prend une densité plus grande (5,09) et devient inattaquable par les acides. Le premier oxyde, chauffé à l'air, au rouge sombre, se transforme en sesquioxyde; le second n'éprouve aucune altération. Il existe de même deux variétés de protoxyde. Celui qui est préparé à basse température (au-dessous du rouge sombre) est pyrophorique. Chauffé dans un gaz inerte au-dessus de 1000°, il devient identique à celui qu'a fait connaître M. Debray [1], et cesse d'être pyrophorique. De semblables particularités avaient été remarquées depuis longtemps dans les propriétés du sesquioxyde. Le sesquioxyde obtenu par une calcination modérée d'un sel de fer à acide organique est magnétique [2]; le sesquioxyde obtenu à haute température ne l'est pas. Le premier est soluble dans les acides étendus, le second ne l'est pas.

Lorsqu'on rapproche ces faits de ceux que nous avons rencontrés dans l'étude du fer, on ne peut manquer d'être frappé de leur connexion évidente, et il paraît assez naturel d'admettre que les changements d'état qu'éprouvent les oxydes dont il vient d'être question sont corrélatifs de ceux que manifeste le fer lui-même à l'état isolé. Ce métal ne se dépouillerait donc pas entièrement de ses propriétés particulières en entrant en combinaison; il conserverait, jusque dans ses oxydes, la faculté de changer d'état, et c'est à lui que ces composés devraient leur allure sin-

---

(1) DEBRAY, *De l'action exercée par le mélange d'un corps oxydant et d'un corps réducteur sur les métaux et leurs oxydes* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLV, p. 108).

(2) MALAGUTI, *Sur le sesquioxyde de fer attirable à l'aimant* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LV, p. 35).

gulière. Peut-être y aurait-il le plus grand intérêt, d'après ces quelques remarques, à faire toute une étude chimique du fer à différentes températures.

M. Thomson a découvert qu'au rouge sombre la chaleur spécifique d'électricité du fer devenait positive, de négative qu'elle était à la température ordinaire. Cela s'explique par le premier changement d'état que j'ai observé à 720° environ. Suivant M. Tait, cette même chaleur spécifique d'électricité resterait positive jusqu'au rouge blanc, puis changerait de nouveau de signe. Cette observation confirmerait l'existence du second changement d'état, que mes dernières expériences me paraissent indiquer.

Des particularités ont été rencontrées, au rouge sombre, dans l'étude de la plupart des propriétés du fer, telles que sa dilatation, sa résistance électrique, son pouvoir magnétique. Mais, avant d'entrer dans quelque développement sur ces points intéressants, il convient de faire l'étude du nickel et du cobalt, deux autres métaux magnétiques de la même famille, dans lesquels on peut s'attendre à trouver des particularités semblables.

CHAPITRE III.

NICKEL, COBALT.

L'étude de ces deux métaux a été faite en même temps et de la même manière. On les a obtenus sous forme de mousse en réduisant par l'hydrogène le résidu de la calcination des oxalates purs. Cette mousse fortement comprimée et rendue ainsi très conductrice a été enfermée dans des enveloppes de platine de la forme ordinaire. Pour le nickel, outre un cylindre de mousse, j'ai pu avoir un culot de métal fondu qui m'a servi dans les expériences faites à des températures inférieures à 360°.

Voici les résultats obtenus :

I. — NICKEL.

Tableau XX.

PLATINE.							T.	NICKEL.							
Poids		Température		Différ.	Correct.	q_0^T.		Poids			Température		Différ.	Correct.	q_0^T.
du platine.	de l'eau.	initiale.	finale.					du nickel.	de l'env.	de l'eau.	initiale.	finale.			
gr	gr	o	o	o	o	cal	o	gr	gr	gr	o	o	o	o	cal
190,1461	599,275	21,684	23,674	1,990	0,0019	7,019	212,7	42,877	3,647	597,52	21,687	23,273	1,586	0,002	24,08
144,3124	599,281	18,5842	20,351	1,7668	0,0257	7,878	238	42,8581	3,568	599,347	18,5978	20,491	1,8932	0,032	27,60
»	599,283	19,165	21,06	1,895	0,0089	8.503	255,9	»	»	»	19,195	21,23	2,035	0,0055	30,05
190,1461	599,277	21,7147	24,32	2,6053	0,004	8,998	270	»	»	599,341	21,714	23,859	2,145	0,0119	31,67
»	599,285	21,426	24,36	2,934	0,008	10,048	300	42,877	3,647	599,349	21,421	23,885	2,464	0,0257	35,89
187,6112	599,279	20,8714	23,882	3,0106	0,0004	10,378	309,3	42,860	3,567	599,343	20,9406	23,48	2,5394	0,0094	37,13
190,1461	599,285	22,2975	25,32	3,0225	0,016	10,383	309,4	42,877	3,647	599,349	22,296	24,815	2,519	0,0063	37,18
187,6112	599,269	20,7224	24,02	3,2976	0,0027	11,307	335,5	42,8581	3,568	599,353	20,696	23,529	2,833	0,015	41,10
124,2075	599,339	20,525	23,662	3,137	0,0078	15,853	460	28,0084	13,0063	599,273	20,4975	23,472	2,9745	0,0043	59,09
»	599,283	20,7075	23,89	3,1825	0,0087	16,158	468,2	»	»	599,347	20,690	23,72	3,030	0,0085	60,45
»	599,285	20,712	24,418	3,706	0,0159	18,735	536,6	»	»	599,221	20,739	24,226	3,487	0,0203	69,33
»	599,223	20,955	24,728	3,773	0,0169	19,071	545,4	»	»	599,285	20,9526	24,51	3,5574	0,0239	70,80
»	599,275	20,777	25,14	4.363	0,014	21,919	619	»	»	599,345	20,7562	24,856	4,0998	0,0228	81,11
»	599,341	20,276	25,034	4,758	0,0053	23,782	666,2	»	»	599,277	20,2925	24,735	4,4425	0,0111	87,31
»	599,341	21,0512	26,428	5,3768	0,0251	26,920	744,3	»	»	599,279	21,0466	26,055	5,0084	0,0552	99,07
»	909,586	21,183	25,895	4,712	0,0035	35,357	946	»	»	909,476	21,16	25,56	4,40	0,0198	130,26
»	909,472	19,4796	24,846	5,3664	0,006	40,129	1055,1	»	»	909,582	19,4794	24,50	5,0206	0,0369	148,64

II. — COBALT.

Tableau XXI.

PLATINE.							T.	COBALT.								
Poids		Température		Différ.	Correct.	q_0^T.		Poids			Température		Différ.	Correct.	q_0^T.	
du platine.	de l'eau.	initiale.	finale.					du cobalt.	de l'env.	de l'eau.	initiale.	finale.			
gr	gr	o	o	o	o	cal	o	gr	gr	gr	o	o	o	o	cal
124,2077	599,295	20,357	23,64	3,283	0,0114	16,648	481,4	25,804	11,3902	599,219	20,356	23,092	2,736	—0,010	58,73
»	599,289	20,143	23,445	3,302	0,002	16,668	481,9	»	»	599,225	20,2046	22,954	2,7494	—0,0162	58,87
»	599,273	20,325	24,096	3,771	0,0205	19,060	545,2	»	»	599,211	20,3254	23,48	3,1546	0,0303	68,36
»	599,341	21,377	25,182	3,805	0,0132	19,226	549,4	»	»	599,283	21,4692	24,649	3,1798	0,0111	68,58
»	599,279	20,7714	25,131	4,3596	0,0179	21,921	619	»	»	599,343	20,7614	24,46	3,6986	0,0149	79,51
»	599,313	20,3814	24,755	4,3736	0,0166	21,972	620,3	»	»	599,279	20,3966	24,08	3,6834	0,029	79,41
»	599,281	21,2162	25,711	4,4948	0,0238	22,620	636,9	»	»	599,345	21,2010	25,037	3,836	0,0075	82,29
»	599,343	20,8092	25,383	4,5738	0,0118	22,935	644,8	»	»	599,279	20,8494	24,722	3,8726	0,0259	83,38
»	599,345	21,7524	26,745	4,9926	0,0265	25,071	698,5	»	»	599,281	21,7432	26,023	4,2798	0,0433	92,54
»	599,339	21,7086	26,777	5,0684	0,0289	25,449	708,0	»	»	599,275	21,7299	26,097	4,3671	0,027	93,96
»	599,275	22,118	27,316	5,198	0,0477	26,179	726,1	»	»	599,339	22,1532	26,67	4,5168	0,0321	97,3
»	599,279	22,1156	27,57	5,4544	0,0472	27,422	756,7	»	»	599,343	22,1283	26,88	4,7517	0,0472	102,66
»	909,586	21,132	25,026	3,894	0,0005	29,317	802,9	»	»	597,113	21,012	26,194	5,182	0,0391	111,01
»	909,588	21,4025	25,381	3,9785	0,0023	29,960	818,4	»	»	597,115	21,337	26,58	5,243	0,1161	113,98
»	909,472	20,6066	25,001	4,395	0,0005	32,981	890,5	»	»	909,582	20,5635	24,426	3,8625	0,0809	127,37
»	909,478	21,5175	26,08	4,5625	0,001	34,246	920,1	»	»	909,590	21,4905	25,54	4,0495	0,0681	133,08
»	909,474	21,465	26,132	4,667	0,0012	35,014	938,0	»	»	597,149	21,4098	27,689	6,2792	0,0152	136,69
»	909,574	21,1523	25,838	4,6857	0,0033	35,161	941,4	»	»	909,464	21,18	25,383	4,203	0,0414	137,12
»	909,582	19,526	24,32	4,794	0,008	35,94	961,0	»	12,883	909,470	19,4856	23,879	4,3934	0,0592	141,58
»	909,474	19,6631	25,362	5,6989	0,008	42,594	1110,4	»	»	909,584	19,6423	24,898	5,2557	0,1572	172,57
»	909,582	18,3693	24,43	6,0607	0,0042	45,192	1167,8	»	»	909,472	18,3264	24,004	5,6776	0,0893	183,61

La ligne représentative des résultats relatifs au nickel présente à peu près la même allure que celle du fer. De 0° à 230° environ la quantité q_0^t est représentée par la formule suivante :

$$q_0^t = 0,10836\,t + 0,00002233\,t^2. \quad (5)$$

TABLEAU XXII.

T.	q_0^T observé.	q_0^T calculé.	DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
°	cal	cal	cal	
98,2....	10,86	10,855	+0,005	$\frac{1}{2171}$
212,7....	24,08	24,06	+0,020	$\frac{1}{1203}$

De 230° à 400° environ les quantités de chaleur croissent d'une manière beaucoup plus rapide, ainsi que l'indique la nouvelle formule :

$$q_0^t = 0,183493\,t - 0,000282\,t^2 + 0,00000046666\,t^3. \quad (6)$$

TALEAU XXIII.

T.	q_0^T observé.	q_0^T calculé.	DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
°	cal	cal	cal	
238......	27,60	27,59	+0,01	$\frac{1}{2760}$
255,9....	30,05	29,91	+0,14	$\frac{1}{214}$
270......	31,67	31,77	−0,10	$\frac{1}{317}$
300......	35,89	35,87	+0,02	$\frac{1}{1794}$
309,3....	37,13	37,18	−0,05	$\frac{1}{743}$
309,4....	37,18	37,20	−0,01	$\frac{1}{3720}$
335,5....	41,10	41,04	+0,06	$\frac{1}{684}$

Au-dessus de 400°, q_0^t prend des valeurs plus lentement croissantes et représentées par une formule plus simple :

$$q_0^t = 6,55 + 0,099\,t + 0,00003375\,t^2. \qquad (7)$$

TABLEAU XXIV.

T.	q_0^T observé.	q_0^T calculé.	DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
°	cal	cal	cal	
460......	59,09	59,23	—0,14	$\frac{1}{422}$
468,2....	60,45	60,30	+0,15	$\frac{1}{402}$
536,6....	69,33	69,39	—0,06	$\frac{1}{1156}$
545,4....	70,80	70,58	+0,22	$\frac{1}{321}$
619......	81,11	80,76	+0,35	$\frac{1}{231}$
666,2....	87,31	87,48	—0,17	$\frac{1}{514}$
744,3....	99,07	98,93	+0,14	$\frac{1}{707}$
946......	130,26	130,40	—0,14	$\frac{1}{920}$
1055,1....	148,64	148,57	+0,07	$\frac{1}{2123}$

La ligne du cobalt, d'abord inférieure à celle du nickel, la coupe vers 690° environ, pour s'élever ensuite notablement au-dessus. Elle présente, elle aussi, un changement d'allure, mais vers 900° seulement.

On a donc de 0° à 890°

$$q_0^t = 0,10584\,t + 0,0000228667\,t^2 + 0,0000000219427\,t^3. \qquad (8)$$

TABLEAU XXV.

T.	q_0^T observé.	q_0^T calculé.	DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne
°	cal	cal	cal	
481,4....	58,73	58,70	+0,03	$\frac{1}{10957}$
481,9....	58,87	58,77	+0,10	$\frac{1}{588}$
545,2....	68,36	68,06	+0,30	$\frac{1}{227}$
549,4....	68,58	68,68	−0,10	$\frac{1}{686}$
619......	79,51	79,48	+0,03	$\frac{1}{2649}$
620,3....	79,41	79,68	−0,27	$\frac{1}{294}$
636,9....	82,29	82,35	−0,06	$\frac{1}{1372}$
644,8....	83,38	83,63	−0,25	$\frac{1}{334}$
698,5....	92,54	92,56	−0,02	$\frac{1}{4627}$
708......	93,96	94,18	−0,22	$\frac{1}{427}$
726,1....	97,30	97,30	0,0	»
756,7....	102,66	102,69	−0,03	$\frac{1}{3422}$
802,9....	111,01	111,08	−0,07	$\frac{1}{1587}$
818,4....	113,98	113,96	+0,02	$\frac{1}{5698}$

A partir de 900°, une formule à deux termes représente suffisamment bien les résultats :

(9) $$q_0^t = 0,124\,t + 0,00004\,t^2 - 14,8.$$

TABLEAU XXVI.

T	q_0^T observé.	q_0^T calculé.	Différence.	Rapport de la différence à la moyenne.
°	cal	cal	cal	
890,5	127,37	127,34	+ 0,03	$\frac{1}{4265}$
920,1	133,08	133,15	− 0,07	$\frac{1}{1901}$
938	136,69	136,70	− 0,01	$\frac{1}{13670}$
941,4	137,12	137,38	− 0,26	$\frac{1}{527}$
961	141,58	141,30	+ 0,28	$\frac{1}{505}$
1110,4	172,57	172,02	+ 0,37	$\frac{1}{465}$
1167,8	183,61	184,56	− 0,95	$\frac{1}{193}$

Comme le fer, mais à des températures fort différentes, l'un au voisinage de 300° et l'autre vers 900°, le nickel et le cobalt éprouveraient donc des changements d'état. Cette modification, très nette pour le nickel, semble un peu moins accusée pour le cobalt. Ainsi l'on a pour le nickel $q_0^{400} = 51^{cal},55$, tandis que la formule (5) ne donnerait que $46^{cal},91$. La différence pouvant être prise pour la chaleur latente correspondant au changement d'état est $4^{cal},64$. Pour le cobalt, comme pour le fer, vers 1000°, la chaleur spécifique atomique devient à peu près la même qu'à 0°, si l'on prend pour poids atomique 29,5, c'est-à-dire la moitié du poids atomique ordinaire.

On trouve encore dans l'étude chimique de ces métaux certaines particularités en relation évidente avec ces changements d'état [1]. Les températures signalées par M. Moissan comme ayant une influence essentielle sur les phénomènes qu'il a étudiés sont précisément celles que je viens

[1] MOISSAN, *loc. cit.*

d'indiquer pour marquer différentes phases dans la variation des quantités de chaleur nécessaires à l'échauffement de ces métaux. Par exemple, si l'on maintient le protoxyde de nickel dans un courant d'hydrogène à une température qui ne dépasse pas 200°, la poudre ne change pas d'aspect, elle conserve sa couleur claire; mais, si l'on élève la température jusqu'à 230° ou 240°, elle noircit, la réaction se termine et l'on obtient le nickel métallique, nickel qui est pyrophorique. En distillant avec précaution l'amalgame de nickel, on n'obtient pas de nickel pyrophorique. Ainsi, tandis que le fer peut encore être pyrophorique lorsqu'on l'obtient à 440°, le nickel ne l'est déjà plus à 350°. Si l'on chauffe au contact de l'air ou de l'oxygène le protoxyde de nickel à des températures comprises entre 350° et 440°, il se suroxyde, donne une poudre noire dont la composition varie d'après la température à laquelle elle a été portée. Si l'on dépasse cette température de 440°, le peroxyde sera décomposé vers 600° et ramené à l'état de protoxyde ([1]).

Pour le cobalt, comme pour le nickel, l'oxyde stable à haute température est le protoxyde. Si l'on porte un oxyde de cobalt à la température de fusion de l'argent, on obtient l'oxyde Co^3O^4; si on le calcine fortement au moyen de chalumeau, on obtient le protoxyde CoO.

CHAPITRE IV.

INFLUENCE DES CHANGEMENTS D'ÉTAT DU FER, DU NICKEL ET DU COBALT SUR LEURS DIVERSES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Un assez grand nombre d'observations pouvaient faire pressentir le changement d'état qui s'opère dans le fer à la température du rouge sombre, et, maintenant que son existence est démontrée, elles en reçoivent à la fois un éclaircissement et une confirmation.

([1]) MOISSAN, *loc. cit.*, *passim*.

I. *Dilatation.* — Voici d'abord une expérience de M. Gore (¹). Un fil de fer est fixé à l'une de ses extrémités et est relié par l'autre à une aiguille destinée à en mettre en évidence les variations de longueur. Un léger ressor le maintient tendu horizontalement. Le fil est porté au rouge vif par un courant électrique ou à l'aide d'une rampe à gaz, puis on le laisse se refroidir. Tout d'abord, l'index revient en arrière, dans le sens correspondant au rétrécissement du fil; mais, à un certain moment, alors que la température est descendue au rouge sombre, il fait une brusque excursion dans le sens opposé. Cette élongation momentanée du fil se produisant dans le cours de la contraction est bien un phénomène particulier au fer et se produisant à une température déterminée. On n'observe rien de semblable avec des fils d'autres métaux.

M. Barrett (²) ayant répété cette expérience en remplaçant l'aiguille par un miroir, qui constitue un index d'une bien plus grande délicatesse, a pu observer pendant l'échauffement un phénomène inverse, c'est-à-dire un raccourcissement momentané survenant dans le cours de l'allongement du fil.

Ce physicien a observé également, en opérant dans l'obscurité, un soudain accroissement de l'éclat du fil à ce moment critique. On voit se propager d'un bout du fil à l'autre un redoublement d'incandescence. Si, pour faire l'expérience, on enferme le fil dans un manchon de verre muni d'un tube plongeant dans l'eau, on voit, pendant le refroidissement du fil, le liquide remonter d'abord dans le tube, puis s'arrêter et même redescendre ensuite pour reprendre enfin sa marche ascensionnelle. Il y a donc, au moment critique, une augmentation de la force élastique

---

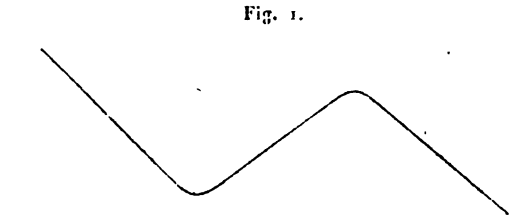
(¹) Gore, *Proceed. of the Roy. Soc.*, Jan. 28 (1869); — *Philos. Mag.*, July 1869.

(²) Barrett, *Philos. Mag.*, (4), t. XLVI (1873), p. 472.

de l'air contenu dans l'appareil, accusant dans le fil un dégagement de chaleur. Nous avons vu, en effet, que le changement d'état du fer nécessitait la mise en jeu d'une quantité notable de chaleur.

II. *Propriétés électriques*. — Dans le cours de ses recherches thermo-électriques, M. Tait (¹) a rencontré des couples possédant plusieurs points neutres. Les courbes représentant la marche de ces couples étaient formées de plusieurs portions de paraboles. Or tous les couples présentant cette anomalie comprenaient le fer parmi leurs éléments. Il était assez naturel de penser, et M. Tait l'a démontré, que c'était à ce métal qu'ils devaient leur allure singulière. L'explication des phénomènes présentés par ces couples se trouve dans le changement de signe de la chaleur spécifique d'électricité du fer. Au lieu d'être représenté par une ligne droite unique, le pouvoir thermo-électrique de ce métal par rapport au plomb, par exemple, est représenté par une ligne brisée (*fig.* 1), les changements

Fig. 1.



de direction de cette ligne ayant lieu aux températures où s'opèrent des changements d'état.

Le nickel, en raison des changements d'état auxquels il est aussi sujet, se comporte tout à fait de la même façon, mais à des températures plus basses (de 200° à 400°).

De l'existence de deux points neutres au moins dans les couples formés avec le fer ou le nickel résultent, ainsi

(¹) Tait, *Trans. roy. Soc. Edinb.*, t. XXVII, Iʳᵉ Partie, p. 125; 1872-73.

que le fait remarquer M. Tait (¹), quelques conséquences curieuses. Par exemple, supposons que les deux soudures d'un tel couple soient respectivement aux températures de deux points neutres, on a alors un courant thermo-électrique dû uniquement aux chaleurs spécifiques d'électricité des deux métaux, puisqu'aucun dégagement ou aucune absorption de chaleur n'a lieu dans les soudures. Supposons en outre, ce qui est à peu près le cas d'un des alliages étudiés par M. Tait, que la chaleur spécifique d'électricité du métal associé au fer soit nulle, on aurait alors un courant se produisant sans dégagement ou absorption de chaleur dans les soudures non plus que dans l'un des métaux, mais grâce à un dégagement de chaleur dans une portion du deuxième métal et à une absorption dans l'autre. « Ceci, ajoute M. Tait, suggère l'idée que le fer chauffé au delà d'une certaine température devient en quelque sorte un autre métal. Il est possible que cela soit en rapport avec le ferricum et le ferrosum des chimistes, avec les changements observés dans les propriétés magnétiques et la résistance électrique du fer. »

Un changement dans la résistance électrique du fer a été observé au rouge sombre par M. Macfarlane (²).

III. *Propriétés magnétiques.* — On sait depuis longtemps que les propriétés magnétiques du fer, du nickel et du cobalt varient avec la température, et qu'il y a pour chacun de ces métaux une température à laquelle elles disparaissent. D'après M. Becquerel (³), cette température serait pour le fer celle du rouge sombre, pour le nickel 400°, pour le cobalt le rouge blanc. Faraday (⁴) indique

(¹) TAIT, *Ann. de Pogg.*, t. CLII, p. 443 (1873).

(²) MACFARLANE, *Proceed. R. Soc. Edinb.*, t. VIII, p. 629 (1875).

(³) BECQUEREL, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX (1845), p. 1708.

(⁴) FARADAY, *Philos. Mag.*, (3), t. VIII (1836), p. 177.

pour le nickel 440° et Pouillet (¹) 350°. Maintenant que l'étude calorimétrique de ces métaux est faite, la détermination précise de ces températures semble pouvoir se faire aisément. Il suffira de porter, auprès d'une aiguille aimantée très sensible, à une série de températures voisines de celles que les expériences des observateurs précédents ont fait connaître, de petites masses de fer, de nickel et de cobalt enfermées dans des enveloppes de platine. En les plongeant dans un calorimètre dès qu'elles donneront les premiers signes d'action sur l'aiguille, on déduira de la quantité de chaleur communiquée à l'eau la température qu'elles possédaient à cet instant.

Avant d'entreprendre cette étude avec tout le soin qu'elle comporte, j'ai fait quelques expériences d'essai d'où il résulte, ce qui était extrêmement probable, qu'il y a coïncidence entre la disparition des propriétés magnétiques des métaux en question et leurs changements d'état. Un rapprochement assez précis peut être fait dès maintenant pour le nickel, grâce aux recherches récentes de M. Berson (²). Il résulte de ces recherches que l'aimantation totale du nickel augmente jusque vers 220°, puis décroît pour devenir nulle vers 336°. Or on voit (*fig.* 2) que c'est précisément dans ce dernier intervalle de températures que s'effectue le changement d'état de ce métal.

CHAPITRE V.

ÉTAIN.

Le métal qui m'a servi est de l'étain de Banca, provenant directement du lieu d'extraction.

Voici une première série d'expériences (Tableau XXVII et Tableau XXVIII) dans laquelle l'enveloppe contenant le métal était une petite boîte en fer.

(¹) Pouillet, *Traité de Phys.*, t. II, p. 89.

(²) Berson, *De l'influence de la température sur l'aimantation* [*Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. VIII (1886), p. 433].

TABLEAU XXVII.

PLATINE. (Poids : 187gr,6112.)						T	ÉTAIN. (Poids : 37gr,5023.)						
Poids de l'eau.	Température initiale.	Température finale.	Différ.	Correct.	q_0^T		Poids du fer.	Poids de l'eau.	Température initiale.	Température finale.	Différ.	Correct.	q_0^T
gr 599,281	° 19,6433	° 22,08	° 2,4367	° 0,0098	cal 8,517	° 256,3	gr 6,6585	gr 599,345	° 19,615	° 21,69	° 2,075	° 0,0023	cal 29,36
599,273	19,00	22,52	3,52	0,0026	11,969	354	6,724	599,337	19,0518	21,654	2,6022	0,0113	35,33

A ces basses températures l'enveloppe de fer n'a pas été revêtue de platine. Elle ne s'est pas oxydée d'une manière appréciable; elle a pris simplement une teinte bleue. On l'a nettoyée après chaque expérience; c'est pourquoi son poids a présenté de légères variations.

Tableau XXVIII.

Platine.							T	Étain.								
Poids		Température.		Différ.	Correct.	q_0^T		Poids				Température		Différ.	Correct.	q_0^T
du platine.	de l'eau.	initiale.	finale.					de l'étain.	du fer.	de l'envel. de plat.	de l'eau.	initiale.	finale.			
gr 124,2074	gr 599,166	° 15,8742	° 19,581	° 3,7068	° 0,0236	cal 18,617	° 533,5	gr 22,8136	gr 7,2029	gr 11,0351	gr 599,014	° 15,938	° 18,876	° 2,938	° »	cal 46,65
»	909,340	17,161	20,806	3,645	0,0062	27,390	755,9	»	»	»	909,229	17,057	19,88	2,823	0,0183	62,34
124,2094	909,576	19,1101	22,883	3,7729	0,0011	28,365	779,7	23,5671	6,4895	10,756	909,461	19,1146	22,022	2,9074	0,0048	65,59
»	909,578	19,4442	23,703	4,2588	0,0014	31,951	866	»	»	»	909,463	19,4505	22,761	3,3105	0,0005	74,23

Il suffit de représenter graphiquement ces derniers résultats pour voir nettement qu'ils ne s'accordent ni avec les précédents ni même entre eux, car ils sont trop élevés et, pour des variations de température assez faibles (par exemple de 755°,9 à 779°,7), ils présentent des variations exagérées évidemment irrégulières. Je crois pouvoir attribuer ces anomalies à l'attaque du fer par l'étain et par suite à la formation d'un alliage de ces deux métaux, qui ne se comporterait pas du tout comme un mélange. Quelques expériences faites sur un bronze m'ont montré que la quantité de chaleur fournie à cet alliage pour le porter à une certaine température est très supérieure à la somme des quantités de chaleur qu'auraient exigées séparément le cuivre et l'étain entrant dans sa composition. Il en serait de même de l'alliage d'étain et de fer.

Les boîtes en fer devenant ainsi tout à fait impropres à contenir l'étain aux températures élevées, je les ai remplacées par des boîtes en charbon de cornue. Mais j'ai dû, au préalable, faire de cette matière une étude calorimétrique, dont voici quelques résultats.

TABLEAU XXIX.

PLATINE.							T	CHARBON.							
Poids		Température		Différ.	Correct.	q_0^T		Poids			Température		Différ.	Correct.	q_0^T
du platine.	de l'eau.	initiale.	finale.					du charbon.	de l'envel. de plat.	de l'eau.	initiale.	finale.			
gr	gr	o	o	o	o	cal	o	gr	gr	gr	o	o	o	o	cal
124,2077	909,588	19,9575	24,565	4,6075	0,0018	34,536	926,9	6,6553	10,7533	909,474	19,9152	22,895	2,9798	0,0045	356,8
»	909,583	19,4642	24,08	4,6158	0,0020	34,583	928	»	»	597,265	19,3311	23,873	4,5419	0,0226	358,6
»	909,591	19,8904	24,533	4,6426	0,0056	34,820	933,9	»	»	909,476	19,856	22,861	3,0050	0,0095	360,5
124,2093	909,584	18,456	23,315	4,859	0,0021	36,340	968,8	7,0374	12,370	909,469	18,403	21,78	3,377	0,009	378,4
124,2077	909,586	19,305	24,236	4,931	0,0025	36,900	981,6	6,6553	10,7533	909,476	19,2762	22,497	3,2208	0,006	386,1
124,2093	909,592	17,7825	22,824	5,0415	0,0029	37,667	999,4	7,3862	11,7574	909,477	17,832	21,475	3,643	0,0155	395,1

Il y a identité parfaite, au point de vue des propriétés calorifiques, entre ce charbon et le graphite, dont l'étude a été faite par Weber [1]. On a en effet :

TABLEAU XXX.

T.	q_0^T.		Différence.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
	Charbon.	Graphite [2].		
$926^\circ,9$....	$356^{cal},8$	$357^{cal},7$	$+0^{cal},9$	$\frac{1}{397}$
928,0....	358,6	358,2	—0,4	$\frac{1}{896}$
933,9....	360,5	361,0	+0,5	$\frac{1}{721}$
968,8....	378,4	378,9	+0,5	$\frac{1}{757}$
981,6....	386,1	385,2	—0,9	$\frac{1}{429}$
999,4....	395,1	394,2	—0,9	$\frac{1}{438}$

Mes expériences reçoivent ainsi de celles de Weber un contrôle précieux et en retour elles viennent à l'appui de la remarquable proposition formulée par ce physicien, à savoir qu'aux températures élevées les différentes variétés de carbone ont la même chaleur spécifique.

J'ai fait choix d'un charbon à grain aussi fin que possible, afin de pouvoir donner aux boîtes une épaisseur très faible ($0^{mm},6$) et j'ai eu soin, avant de l'employer, de le traiter par le chlore, à une température élevée, de manière à le débarrasser de toute matière étrangère. Avant d'être enfoncée dans l'enveloppe de platine, la boîte en charbon est fortement chauffée. Si l'on négligeait de chasser ainsi les gaz qui y sont condensés à la température ordinaire,

---

(1) *Loc. cit.*

(2) Résultats corrigés, quant à la désignation des températures, ainsi qu'il a été dit plus haut.

on commettrait dans la détermination de son poids une erreur qui aurait dans le calcul des résultats une influence très grande, en raison de la valeur élevée de la chaleur spécifique du charbon.

Avec de telles boîtes les expériences n'ont pas été plus longues qu'avec des boîtes en fer, car le charbon de cornue est bon conducteur de la chaleur; et les résultats ont présenté une régularité parfaite, cette matière n'ayant sur l'étain absolument aucune action.

TABLEAU XXXI.

PLATINE.								ÉTAIN.								
Poids		Température		Différ.	Correct	q_0^T.	T.	Poids				Température		Différ.	Correct	q_0^T.
du platine.	de l'eau.	initiale.	finale.					de l'étain.	du charb.	de l'env. de plat.	de l'eau.	initiale.	finale.			
gr	gr	°	°	°	°	cal	°	gr	gr	gr	gr	°	°	°	°	cal
124,2077	909,470	20,6133	24,381	3,7677	0,0012	28,373	780	24,9809	5,5721	13,7383	909,58	20,6233	24,375	3,7517	0,0347	60,86
»	909,478	19,4367	23,59	4,1533	0,0035	31,188	847,9	»	»	»	909,588	19.4545	23,54	4,0855	0,0595	65,06
»	909,48	20,4625	25,066	4,6035	0,0040	34,535	926,8	»	»	»	909,59	20,4615	24.978	4,5165	0,0589	70,45
124,2093	909,586	19,6533	24,772	5,1187	0,0032	38,296	1013,6	18,4722	7,3508	13,1623	909,471	19.615	24,85	5,235	0,0383	76,20

Ces résultats s'accordent parfaitement avec ceux du Tableau XXVII. Ils sont représentés par la formule suivante :

$$(10)\quad \left\{ \begin{aligned} q_0^t = {} & 14,375 + 0,0612931\,t \\ & - 0,0000104741\,t^2 + 0,0000000103448\,t^3, \end{aligned} \right.$$

dont voici la comparaison avec l'expérience :

TABLEAU XXXII.

T.	q_0^T. observé.	q_0^T. calculé.	DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
°	cal	cal	cal	
256,3...	29,36	29,57	−0,21	$\frac{1}{140}$
354.....	35,33	35,22	+0,11	$\frac{1}{320}$
780.....	60,86	60,72	+0,14	$\frac{1}{434}$
847,9...	65,06	65,12	−0,06	$\frac{1}{1084}$
926,8...	70,45	70,42	+0,03	$\frac{1}{2348}$
1013,6...	76,20	76,51	−0,30	$\frac{1}{254}$

La formule déduite des expériences de Bède (1), donne, pour l'étain solide, $q_0^{232,7} = 13,6$; ma formule donne, pour l'étain liquide, $q_0^{232,7} = 28,2$; la différence $14^{\text{cal}},6$ est la chaleur latente de fusion du métal.

Person (2) trouvait une valeur un peu plus faible, 14,25; mais la direction de la ligne représentant ses expériences sur l'étain liquide devait être un peu incertaine, à cause de la faible valeur de l'intervalle de température dans lequel il les avait effectuées (de 250° à 350°).

(1) EVERETT, *Unités et constantes physiques*, traduction française, p. 93.

(2) PERSON, *Recherches sur la chaleur latente de fusion* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 129; 1848).

CHAPITRE IV.

ARGENT.

L'argent vierge du commerce est loin d'être de l'argent pur, mais il constitue une matière première très convenable pour en préparer. On le traite par l'acide nitrique, on évapore à siccité et l'on chauffe jusqu'à fusion de l'azotate d'argent ; les azotates des métaux étrangers sont décomposés. On reprend par l'eau et l'on traite la dissolution par l'acide chlorhydrique. On a ainsi du chlorure d'argent pur que l'on réduit par le procédé de Levol.

Ce métal pouvant, grâce à son inaltérabilité, être chauffé exempt d'enveloppe, dans les expériences où la température ne devait pas dépasser le point de fusion, se prêtait à un contrôle de ma méthode dont je n'ai pas manqué de profiter. La concordance parfaite des expériences faites d'une part sans enveloppe, d'autre part avec une boîte en fer ou avec une boîte en charbon, montre que la correction relative à l'enveloppe se fait d'une manière très exacte.

Tableau XXXIII.

Platine. Poids du platine.	Platine. Poids de l'eau.	Platine. Température initiale.	Platine. Température finale.	Platine. Différ.	Platine. Correct.	Platine. q_0^T.	T.	Argent. Poids de l'argent.	Argent. Poids de la boîte (fer)	Argent. Poids de l'env. de plat.	Argent. Poids de l'eau.	Argent. Température initiale.	Argent. Température finale.	Argent. Différ.	Argent. Correct.	Argent. q_0^T.
gr	gr	o	o	o	o	cal	o	gr	gr	gr	gr	o	o	o	o	cal
								I.								
124,2077	599,277	21,068	23,985	2,917	—0,0013	14,831	432,5	55,3566	»	»	599,343	21,063	23,381	2,318	—0,0197	26,19
″	599,349	20,7412	23,890	3,1488	—0,0029	15,941	462,4	»	»	»	599,283	20,7652	23,260	2,4948	—0,0123	28,17
124,2074	599,014	17,005	20,557	3,552	0,0174	17,865	513,7	46,7474	»	»	599,168	16,982	19,364	2,382	0,0106	31,74
»	599,016	14,3625	18,14	3,7775	0,0155	18,866	540,0	»	»	»	599,170	14,705	17,200	2,495	0,0256	33,27
»	599,168	15,0875	19,051	3,9635	0,0627	20,027	570,3	»	»	»	599,014	14,5375	17,225	2,6775	0,0095	35,39
»	599,172	17,254	21,75	4,496	0,0374	22,560	635,3	»	»	»	599,018	17,273	20,288	3,015	0,0126	39,92
124,2077	599,349	21,345	26,191	4,846	0,0348	24,386	681,4	55,3566	»	»	599,285	21,369	25,22	3,851	0,0043	43,15
124,2074	599,160	16,911	21,915	5,004	0,0386	25,021	697,3	46,7474	»	»	599,008	16,903	20,248	3,345	0,0192	44,24
»	909,349	17,5491	21,236	3,6869	0,0022	27,681	763,1	»	»	»	909,246	17,5427	20,013	2,4703	0,0015	49,14
»	909,347	17,383	21,344	3,961	—0,0012	29,667	811,3	»	»	»	909,274	17,326	19,995	2,669	—0,002	52,99
124,2093	909,595	20,1375	24,29	4,1525	0,0018	31,196	848,1	32,710	6,2005	9,8064	909,480	20,119	23,372	3,253	0,006	55,81
»	909,595	19,8768	24,07	4,1932	0,006	31,518	855,8	»	»	»	929,480	19,8892	23,19	3,3008	0,001	56,36
124,2074	909,351	16,833	21,154	4,321	0,0006	32,310	874,5	28,0131	8,4801	11,7248	909,246	16,84	20,39	3,55	—0,0014	57,71
124,2093	909,563	20,302	24,785	4,483	0,0022	33,634	905,9	32,710	6,2005	9,8064	909,448	20,2522	23,79	3,5388	0,006	60,45
								II.								
»	909,591	19,9425	24,428	4,4855	0,0029	33,647	906,	»	»	»	909,476	19,928	24,365	4,437	0,0047	85,42
»	909,589	19,551	24,05	4,499	0,004	33,741	908,3	»	»	»	909,466	19,4023	23,075	3,6727	0,0015	63,87
								III.								
124,2093	909,591	18,192	22,865	4,673	0,001	34,956	936,7	29,0902	6,6064 (charbon)	11,9158	909,478	18,1864	23,942	5,7556	0,0415	87,11
»	909,593	19,6815	24,472	4,7905	0,0037	35,887	958,3	32,710	6,2005 (fer)	9,8064	909,478	19,6495	24,33	4,6805	0,004	89,34
»	909,591	19,6777	24,625	4,9473	»	37,013	984,4	»	»	»	909,476	19,6584	24,50	4,8416	0,0158	90,98
»	909,591	19,903	24,972	5,069	0,002	37,930	1005,4	»	»	»	909,476	19,900	24,776	4,876	0,0087	92,40
»	909,589	19,345	24,498	5,153	0,0015	38,526	1018,9	»	»	»	909,474	19,314	24,24	4,926	0,0237	93,31

Ces résultats sont divisés en trois groupes. Ceux du premier groupe correspondent à l'argent solide et sont représentés par la formule

$$(11)\qquad q_0^t = 0{,}05758\,t + 0{,}0000044\,t^2 + 0{,}000000006\,t^3.$$

TABLEAU XXXIV.

T.	q_0^T observé.	q_0^T calculé.	DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
°	cal	cal	cal	
432,5....	26,19	26,21	−0,02	$\frac{1}{1310}$
462,4....	28,17	28,16	+0,01	$\frac{1}{2816}$
513,7....	31,74	31,55	+0,19	$\frac{1}{166}$
540,0....	33,27	33,32	−0,05	$\frac{1}{665}$
570,3....	35,39	35,38	+0,01	$\frac{1}{3538}$
635,3....	39,92	39,89	+0,03	$\frac{1}{1330}$
681,4....	43,15	43,17	−0,02	$\frac{1}{2158}$
697,3....	44,24	44,32	−0,08	$\frac{1}{553}$
763,1....	49,14	49,17	−0,03	$\frac{1}{1638}$
811,3....	52,99	52,81	+0,18	$\frac{1}{332}$
848,1....	55,81	55,65	+0,16	$\frac{1}{348}$
855,8....	56,36	56,26	+0,10	$\frac{1}{562}$
874,5....	57,71	57,73	−0,02	$\frac{1}{2885}$
905,9....	60,45	60,23	+0,22	$\frac{1}{274}$

Les résultats du groupe III correspondent à l'argent liquide et sont représentés par la formule

$$(12)\qquad q_0^t = 0{,}0748\,t + 17{,}20.$$

TABLEAU XXXV.

T.	q_0^T.		DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
	Observation.	Calcul.		
936°,7...	87cal,11	87cal,26	−0cal,15	$\frac{1}{581}$
958,3...	89,34	88,78	+0,56	$\frac{1}{159}$
984,4...	90,98	90,83	+0,15	$\frac{1}{606}$
1005,4...	92,40	93,40	0,0	»
1018,9...	93,31	93,41	−0,10	$\frac{1}{933}$

La formule (11) donne, pour l'argent solide, $\left(\frac{dq}{dt}\right)_{800}$ ou $\gamma_{800} = 0,076$. La formule (12) donne, pour la chaleur spécifique de l'argent liquide, la valeur 0,0748. On voit que la chaleur spécifique du métal est sensiblement la même avant et après la fusion.

La première formule donne, pour l'argent solide,

$$q_0^{907} = 60,32,$$

et la seconde, pour l'argent liquide, $q_0^{907} = 85,04$. La différence 24,72 est la chaleur latente de fusion.

A des températures comprises entre 905°,9 et 908°,5 (expériences du groupe II), j'ai obtenu des résultats variant de 60cal,45 à 85cal,42. C'est dire que vers 907° j'ai eu indifféremment soit de l'argent solide, soit de l'argent liquide, soit un mélange des deux. Cette température de 907° environ serait donc le point de fusion de l'argent. Elle diffère sensiblement de celle qui est généralement admise. Aussi ce résultat de mes expériences m'a-t-il semblé devoir faire l'objet d'une vérification spéciale.

Quand on a fait l'étude calorimétrique d'un métal solide jusqu'à sa température de fusion, on a un moyen facile de trouver cette dernière, si le métal n'est pas suscep-

tible d'altération à l'air. A l'aide d'un bain de ce métal, on en porte un fragment à la température de fusion, et l'on détermine en le plongeant dans un calorimètre la quantité de chaleur q_0^τ abandonnée par 1^{gr} pour passer de cette température (τ) à 0°. La formule résumant l'étude du métal fait alors connaître τ.

J'ai appliqué à l'argent cette méthode, qui avait été employée avec succès par M. Violle [1] pour la détermination des points de fusion du platine, du palladium, de l'iridium et de l'or. Un petit disque d'argent soutenu par un fil était amené au contact d'un bain du même métal. Non seulement il était porté ainsi à la température de fusion, mais même il éprouvait une fusion superficielle. On l'éloignait alors un peu du bain et on l'introduisait dans le calorimètre quand la dernière trace de liquide à sa surface était sur le point de disparaître. Si l'on songe que quelques milligrammes d'argent restant liquides suffiraient pour augmenter notablement le résultat cherché, eu égard à la valeur élevée de la chaleur latente de fusion, on trouvera suffisamment concordants les résultats suivants :

Tableau XXXVI.

Poids		Température.		Différ.	Correct.	q_0^T.
de l'eau.	de l'argent.	initiale.	finale.			
gr	gr	o	o	o		cal
909,600...	32,008	18,888	20,963	2,075	»	60,12
» ...	76,498	19,0485	24,048	4,9995	0,005	60,82
» ...	66,852	19,310	23,686	4,376	0,004	60,89
909,832...	21,605	20,0173	21,428	1,4107	»	60,58
				Moyenne.....		60,60

Si l'on pose $q_0^\tau = 60^{Cal},60$, la formule (11) donne

$$\tau = 910°,5,$$

(1) Violle, *loc. cit.*

c'est-à-dire, à $\frac{1}{300}$ près, le nombre précédemment trouvé.

Dans ses premières recherches sur les couples thermo-électriques, M. Becquerel avait d'abord trouvé pour le point de fusion de l'argent 960°; mais, ayant repris ses expériences après avoir perfectionné son thermomètre à air, il indique finalement comme probablement plus exact le nombre 916°, presque identique au mien [1].

Il importe de remarquer que l'argent sur lequel j'ai opéré ne contenait que la très petite quantité d'oxygène existant ordinairement dans l'argent solide. Il ne serait pas impossible que les résultats plus élevés obtenus par quelques observateurs fussent dus à la présence dans le bain d'argent exposé à l'air, dont ils se servaient, de notables quantités d'oxygène. En tous cas, il se pose à cet égard une question intéressante sur laquelle je me contente ici d'appeler l'attention.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

En résumé, on voit par ce qui précède quel parti, en prenant des précautions convenables, on peut tirer, dans les recherches calorimétriques, de la méthode calorimétrique de mesure des températures. J'ai indiqué des dispositions expérimentales permettant de faire avec une assez grande précision l'étude calorimétrique d'un corps quelconque, fusible ou infusible, altérable ou non, métallique ou non métallique, jusqu'aux températures les plus élevées. J'en ai éprouvé l'efficacité et la généralité en en faisant l'application à un certain nombre de corps qui, grâce à la diversité de leurs propriétés, m'ont donné lieu de rencontrer et de surmonter la plupart des difficultés auxquelles peuvent être sujettes les recherches de cette nature. Les résultats de ce premier travail sont groupés dans le Tableau suivant :

---

[1] BECQUEREL, *Recherches sur la détermination des hautes températures* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVII, p. 855, 1863).

TABLEAU XXXVII.

				Valeurs extrêmes.	
			I. — PLATINE IRIDIÉ à 10 pour 100 d'iridium.		
Quantité de chaleur.			$q_0^t = 0{,}03435\,t + 0{,}0000064\,t^2$		
Chaleur spécifique.			$\gamma_t = 0{,}03435 + 0{,}0000128\,t$		
			II. — FER (Poids atomique, $a = 56$).		
Quantité de chaleur ([1]).	de 0° à 660°.	pour 1gr.	$q_0^t = 0{,}11012\,t + 0{,}0000253333\,t^2 + 0{,}000000054666\,t^3$		
	de 660 à 720.		$q_0^t = 0{,}57803\,t - 0{,}00143598\,t^2 + 0{,}000001195\,t^3$		
	de 720 à 1000.		$q_0^t = 0{,}218\,t - 39$		
	de 1050 à 1200.		$q_0^t = 0{,}19887\,t - 23{,}44$		
Chaleur spécifique.	de 0 à 660		$\gamma_t = 0{,}11012 + 0{,}0000506666\,t + 0{,}000000163998\,t^2$	$\gamma_0 = 0{,}11012$	$\gamma_{600} = 0{,}19956$
			$a\gamma_t = 6{,}16672 + 0{,}002837333\,t + 0{,}0000091 84\,t^2$	$a\gamma_0 = 6{,}1667$	$a\gamma_{600} = 11{,}175$
	de 660 à 720.		$\gamma_t = 0{,}57803 - 0{,}00287196\,t + 0{,}000003585\,t^2$	$\gamma_{660} = 0{,}2442$	$\gamma_{700} = 0{,}32433$
			$a\gamma_t = 32{,}3697 - 0{,}1608297\,t + 0{,}00020076\,t^2$	$a\gamma_{660} = 13{,}677$	$a\gamma_{700} = 18{,}162$
	de 720 à 1000.		$\gamma_t = 0{,}218$		
			$a\gamma_t = 12{,}208$		
	de 1050 à 1200.		$\gamma_t = 0{,}19887$		
			$a\gamma_t = 11{,}136$		
Changem[t] d'état.	I. de 660° à 720°		Chaleur latente $5^{cal},3$.		
	II. de 1000 à 1050		Chaleur latente 6^{cal}.		

([1]) D'après Dulong et Petit, $q_0^t = 0{,}1037 8\,t + 0{,}00006\,t^2$ (de 0° à 300°). Weinhold (*Ann. de Pogg.*, t. CXLIX, p. 215 (1873) trouve $q_0^t = 0{,}105907\,t + 0{,}00003269\,t^2 + 0{,}00000002215 9\,t^3$. Ce physicien ne s'est pas préoccupé de la perte par vaporisation au moment de l'immersion des corps. Cela a dû l'entraîner à des erreurs assez graves : il trouve, par exemple, pour le platine, une diminution de la chaleur spécifique vers 500°, résultat en complet désaccord avec ceux de tous les autres observateurs.

TABLEAU XXXVII (suite).

				Valeurs extrêmes.	
			III. — Nickel. (Poids atomique, $a = 59$.)		
Quantité de chaleur.	de 0° à 230°.	pour 1gr.	$q_0^t = 0,10836\,t + 0,00002233\,t^2$		
	de 230 à 400.		$q_0^t = 0,183493\,t - 0,000282\,t^2 + 0,000000466666\,t^3$		
	de 400 à 1150.		$q_0^t = 0,099\,t + 0,0000337 5\,t^2 + 6,55$		
Chaleur spécifique.	de 0 à 230.		$\gamma_t = 0,10836 + 0,00004466\,t$	$\gamma_0 = 0,10836$	$\gamma_{200} = 0,117292$
			$a\gamma_t = 6,3932 + 0,00263494\,t$	$a\gamma_0 = 6,3932$	$a\gamma_{200} = 6,9202$
	de 230 à 400.		$\gamma_t = 0,183493 - 0,000564\,t + 0,000001399998\,t^2$	$\gamma_{250} = 0,1300$	$\gamma_{350} = 0,15759$
			$a\gamma_t = 10,8259 - 0,033276\,t + 0,0000825994\,t^2$	$a\gamma_{250} = 7,669$	$a\gamma_{350} = 9,2978$
	de 400 à 1150.		$\gamma_t = 0,099 + 0,0000675\,t$	$\gamma_{400} = 0,126$	$\gamma_{100} = 0,1665$
			$a\gamma_t = 5,84 + 0,0039825\,t$	$a\gamma_{400} = 7,434$	$a\gamma_{1000} = 9,8235$
Changem^t d'état.	de 230 à 400.		Chaleur latente $4^{cal},64$.		
			IV. — Cobalt. (Poids atomique, $a = 59$.)		
Quantité de chaleur.	de 0 à 890.	pour 1gr.	$q_0^t = 0,10584\,t + 0,0000228667\,t^2 + 0,0000000219427\,t^3$		
	de 890 à 1150.		$q_0^t = 0,124\,t + 0,00004\,t^2 - 14,8$		
Chaleur spécifique.	de 0 à 890.		$\gamma_t = 0,10584 + 0,0000457334\,t + 0,0000000658281\,t^2$	$\gamma_0 = 0,10584$	$\gamma_{850} = 0,19227$
			$a\gamma_t = 6,2445 + 0,00269827\,t + 0,00000388386\,t^2$	$a\gamma_0 = 6,2445$	$a\gamma_{850} = 11,3439$
	de 890 à 1150.		$\gamma_t = 0,124 + 0,00008\,t$	$\gamma_{900} = 0,196$	$\gamma_{1100} = 0,212$
			$a\gamma_t = 7,316 + 0,00472\,t$	$a\gamma_{900} = 11,564$	$a\gamma_{1100} = 12,508$
Changem^t d'état.	vers 900°.				

V. — Étain. (Poids atomique, $a = 118$.)

				Valeurs extrêmes.	
Quantité de chaleur (¹).	de $232°,7$ à $1100°$.		$q_0^t = 14,375 + 0,061293\,1\,t - 0,000010474\,1\,t^2 + 0,000000010\,3448\,t^3$		
Chaleur spécifique.	de $232,7$ à 1100.		$\gamma_t = 0,061293\,1 - 0,000020948\,2\,t + 0,000000031\,0344\,t^2$ $a\gamma_t = 7,2326 - 0,002471888\,t + 0,00000366206\,t^2$	$\gamma_{250} = 0,05799$ $a\gamma_{250} = 6,8428$	$\gamma_{1100} = 0,0758$ $a\gamma_{1100} = 8,944$
Fusion.			Chaleur latente $14°,6$.		

VI. — Argent. (Poids atomique, $a = 108$).

Quantité de chaleur (²).	de 0 à 907.	(solide). pour 1gr.	$q_0^t = 0,05758\,t + 0,0000044\,t^2 + 0,000000006\,t^3$		
	de 907 à 1100.	(liquide).	$q_0^t = 0,0748\,t + 17,20$		
Chaleur spécifique.	de 0 à 907.	(solide).	$\gamma_t = 0,05758 + 0,0000088\,t + 0,000000018\,t^2$ $a\gamma_t = 6,21864 + 0,0009504\,t + 0,000001944\,t^2$	$\gamma_0 = 0,05758$ $a\gamma_0 = 6,2186$	$\gamma_{900} = 0,08008$ $a\gamma_{900} = 8,64$
	de 907 à 1100.	(liquide).	$\gamma_t = 0,0748$ $a\gamma_t = 8,0784$		
Fusion.			Température 907°. Chaleur latente 24,72.		

(¹) D'après Bède, $q_0^t = 0,0512\,t + 0,0000315\,t^2$ (de 0° à 300°).
(²) D'après Dulong et Petit, $q_0^t = 0,0520\,t + 0,0000269907\,t^2$ (de 0° à 300°).

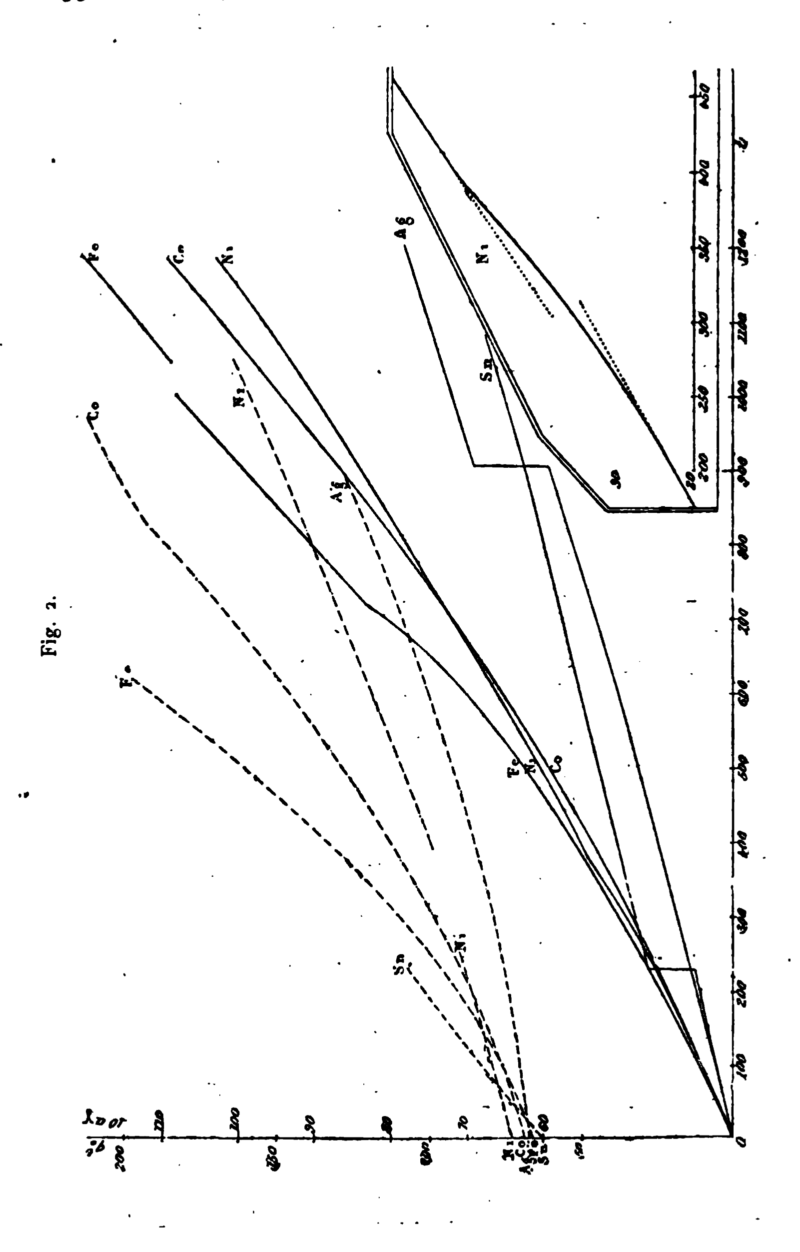


Fig. 2.

Tous ces résultats sont représentés graphiquement dans la *fig.* 2.

Chacun des corps examinés a donné lieu à quelque observation intéressante : tels sont les changements d'état manifestés par le fer, le nickel et le cobalt, telle est la question de l'influence de l'oxygène sur le point de fusion de l'argent ; telle est la confirmation par l'étude de l'argent et de l'étain liquides du fait plutôt entrevu jusqu'ici que positivement démontré de la très faible différence des chaleurs spécifiques un peu avant et un peu après la fusion ; telle est la variation lente et relativement faible de la chaleur spécifique de l'étain liquide comparée à la variation, au contraire, rapide et extrêmement considérable de la chaleur spécifique des liquides ordinaires.

Une question importante se pose au terme de toute recherche sur les chaleurs spécifiques : Quelle est la conclusion à tirer des nouvelles recherches, touchant la loi de Dulong et Petit ? Il suffit pour y répondre de jeter les yeux sur les courbes représentant les différentes valeurs du produit $a\gamma$ (1). Les chaleurs spécifiques étant variables avec la température et inégalement variables pour les différents corps, la loi en question ne peut avoir le caractère de rigueur absolue qu'on lui avait attribué tout d'abord. Elle se réduit à une simple remarque, c'est qu'il y a un intervalle de température, l'intervalle de 0° à 100°, dans lequel les valeurs du produit $a\gamma$ sont plus voisines les unes des autres que partout ailleurs. Les courbes forment dans cet espace un faisceau assez resserré ; mais, à mesure que la température s'élève, ce faisceau devient de plus en plus divergent. Mes expériences confirment donc pleinement le jugement porté sur la loi de Dulong et Petit par M. Berthelot (2).

Ainsi que l'avait bien senti Lavoisier (3), il est du plus

(1) Ce sont les courbes ponctuées de la *fig.* 2.

(2) BERTHELOT, *Mécanique chimique*, t. I, p. 475.

(3) LAVOISIER, *Œuvres complètes*, *Mém. sur la chaleur*, p. 301.

haut intérêt de mettre en parallèle l'étude calorimétrique des corps avec celle de leurs diverses autres propriétés. Nous en avons vu, à propos du fer, du nickel et du cobalt, un remarquable exemple (¹). Pour ces comparaisons, ce sont surtout les données calorimétriques qui manquent. Aussi me semble-t-il éminemment utile de poursuivre ces recherches. Déjà très intéressantes en elles-mêmes, elles sont appelées à le devenir encore davantage, à mesure qu'elles pourront être rapprochées les unes des autres en plus grand nombre. Une suite naturelle de cette première série serait l'étude des aciers et des principaux composés réfractaires du fer, dans lesquels on peut s'attendre à trouver des particularités correspondant à celles que présente ce métal isolé. Il reste à entreprendre aussi l'examen d'un assez grand nombre de métaux, après lequel pourront se poser sur leurs alliages une foule de questions dignes d'attention.

Ce travail n'est qu'un commencement; mais j'espère qu'il aura préparé les recherches qui suivront, de telle façon que l'achèvement d'un chapitre jusqu'ici un peu délaissé et non des moins intéressants de l'étude de la chaleur ne soit plus qu'une question de temps.

(¹) Il existe dans le même ordre d'idées un travail intéressant de M. W. Spring, *Sur les alliages fusibles* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. VII, 1876, p. 178).

Vu et approuvé :

Paris, le 10 novembre 1886.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

E. HÉBERT.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 11 novembre 1886.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Électro-Chimie.

Vu et approuvé :
Paris, le 10 novembre 1886.
LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
E. HÉBERT.

Vu et permis d'imprimer :
Paris, le 11 novembre 1886.
LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
12496 Quai des Augustins, 55.